

• COURS DES GLUCIDES

- Biochimie structurale
 - Niveau : SVI-3
 - Module 11

• Pr. Y. BAKRI

- Faculté des Sciences -Agdal
- Université Mohammed V- Rabat- Maroc

I - Les oses : (Monosaccharides) :

- 1- Plan de base des oses
- 2- Appellation des oses
- 3- Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire
- 4- Diversité des oses
- 5- Filiation des oses
- 6- Formule complète et simplifiée
- 7- Filiation des D-aldoses
- 8- Filiation des D-cétooses
- 9- Structure cyclique des oses
- 10- Conformation spatiale des oses
- 11- Propriété des oses
- 12- Oses d'intérêt biologique

II- Les oligosides : (oligosaccharides)

- 1 - Liaison O-glycosidique
- 2 - Diversité d'enchaînements
- 3 - Conventions d'écriture
- 4 - Analyse structurale des oligosaccharides
- 5 - Etudes de quelques oligosides

IV- Polysaccharides

- A- les homopolysaccharides :
 - 1- Polysaccharides de réserve
 - 2- Polysaccharides de structure
- B- les hétéropolysaccharides :
- C- Exemples de polysaccharides

V- Hétérosides

Les Glucides

I- Introduction :

Ce sont les molécules les plus abondantes à la surface du globe.

La majeure partie des glucides de la planète est produite par la photosynthèse.

Les glucides peuvent être oxydés pour produire de l'énergie dans les processus métaboliques.

Chez les animaux et les plantes, des polymères glucidiques (glycogène, amidon) servent de *réservoir énergétique*.

D'autres polymères (cellulose, chitine...) sont aussi trouvés dans les parois cellulaires (rôle de protection)

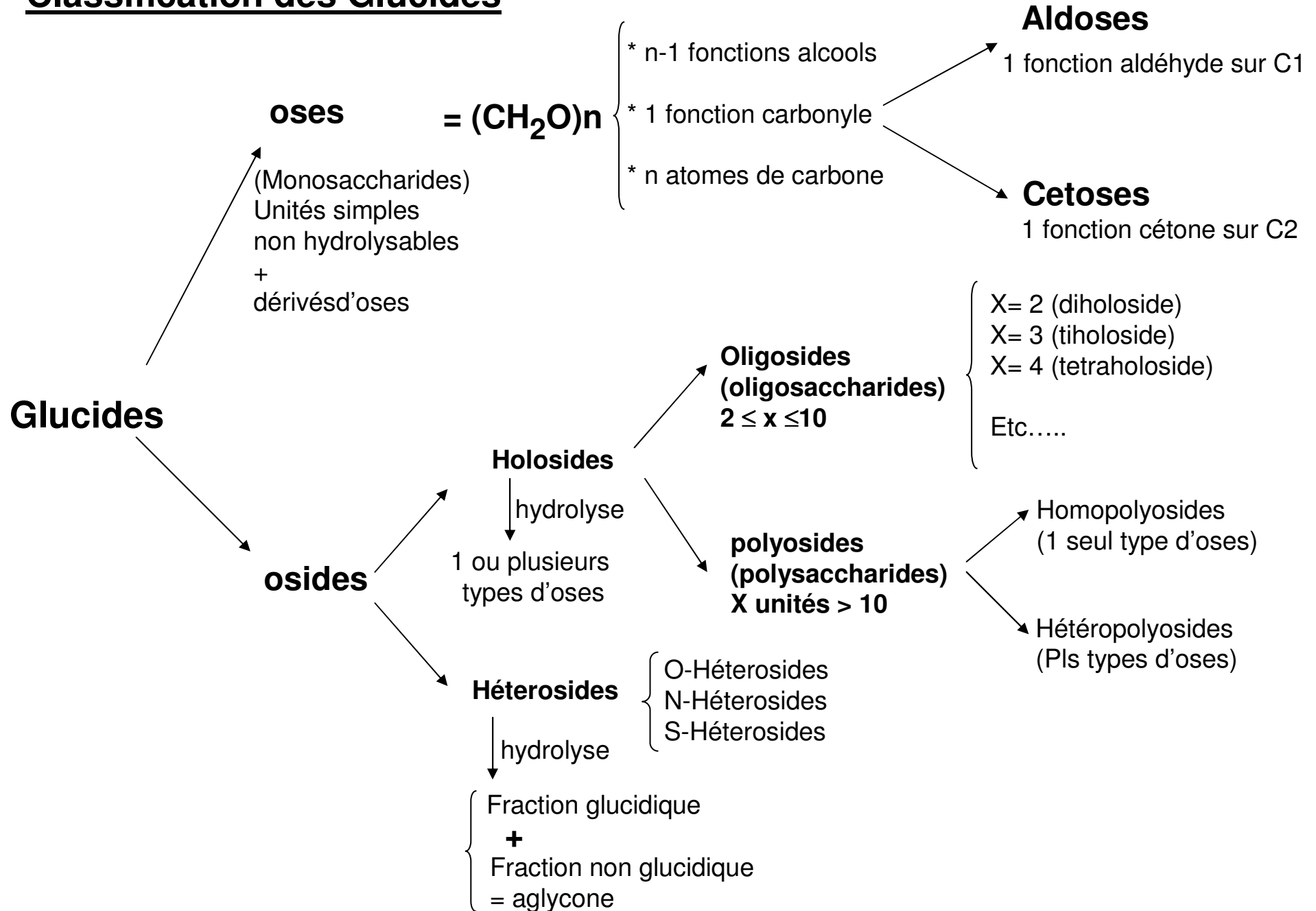
Des dérivés de glucides se retrouvent dans un grand nombre de molécules biologiques comme les *acides nucléiques*, ADN et ARN.

Les sucres sont utilisés dans l'industrie alimentaire et les biotechnologies

Les sucres interviennent dans les interactions entre les cellules d'un même organisme

Les sucres sont utilisées par des microorganismes pour infecter les organismes hôtes

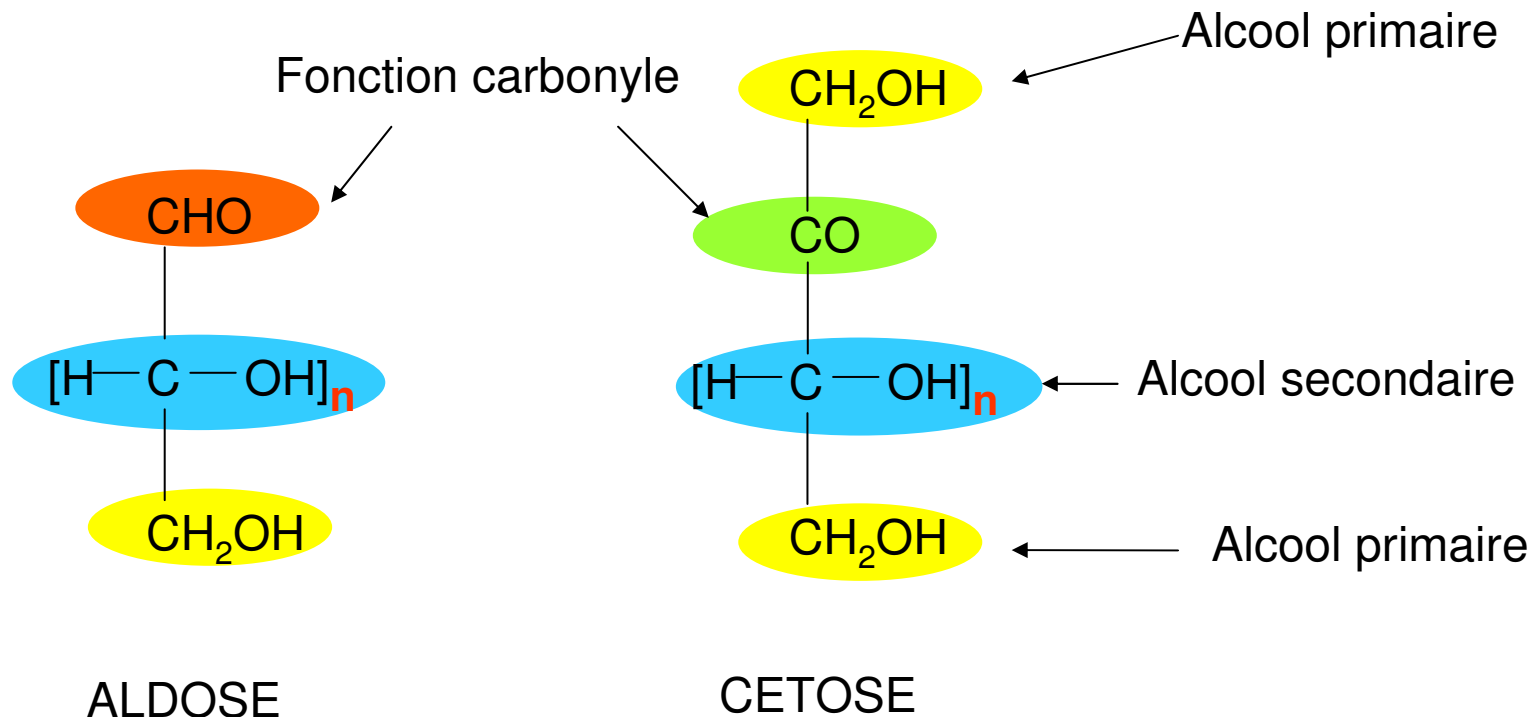
Classification des Glucides



II- Les oses :

1 - Plan de base des oses

Les **oses**, **monosaccharides** ou encore **sucres simples**, possèdent un squelette carboné linéaire, comportant **3 à 6 C** (quelquefois 7, voire 8 carbones).



On distingue deux familles d'oses, définies par les deux fonctions du **carbonyle**.

Un **aldéhyde** caractérise un aldose et une **cétone** caractérise un cétose.

2- Appellation des oses

Les oses peuvent être classés de deux manières:

+ par le nombre de carbones de leur squelette (3 : **trioses**, 4 : **tétroses**, 5 pentoses, 6 hexoses etc...)

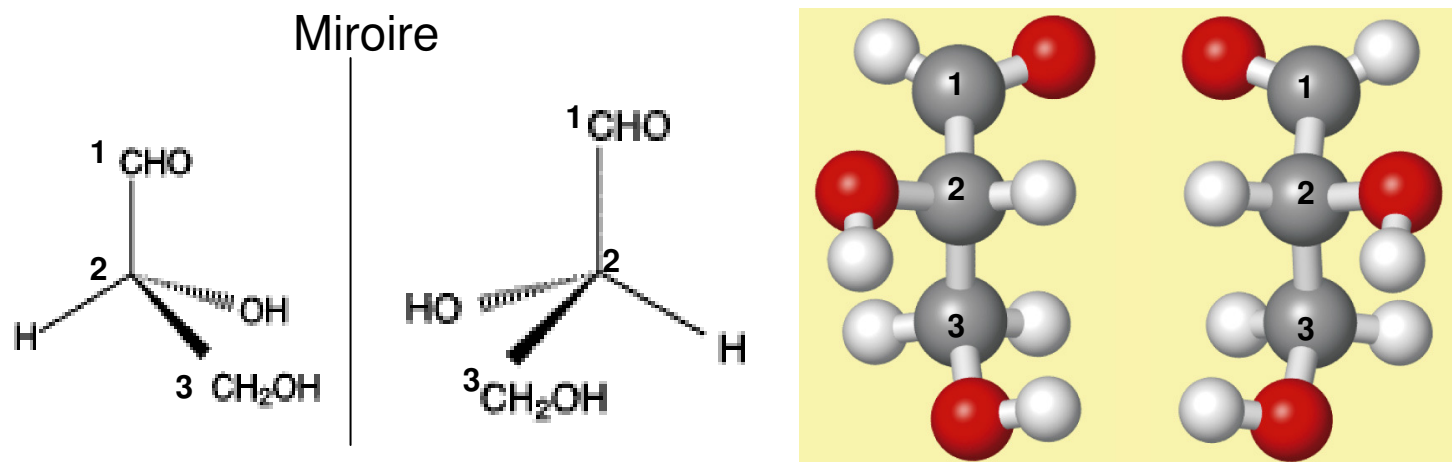
+ par la nature de la fonction du carbonyle (aldéhyde = **aldoses**, cétone = **cétoses**).

Les deux classifications peuvent être combinées:

- * aldotétrose (aldose à 4 carbones)
- * cétopentose (cétose à 5 carbones)

3- Dissymétrie moléculaire-pouvoir rotatoire

a - Chiralité : Exemple du glycéraldéhyde



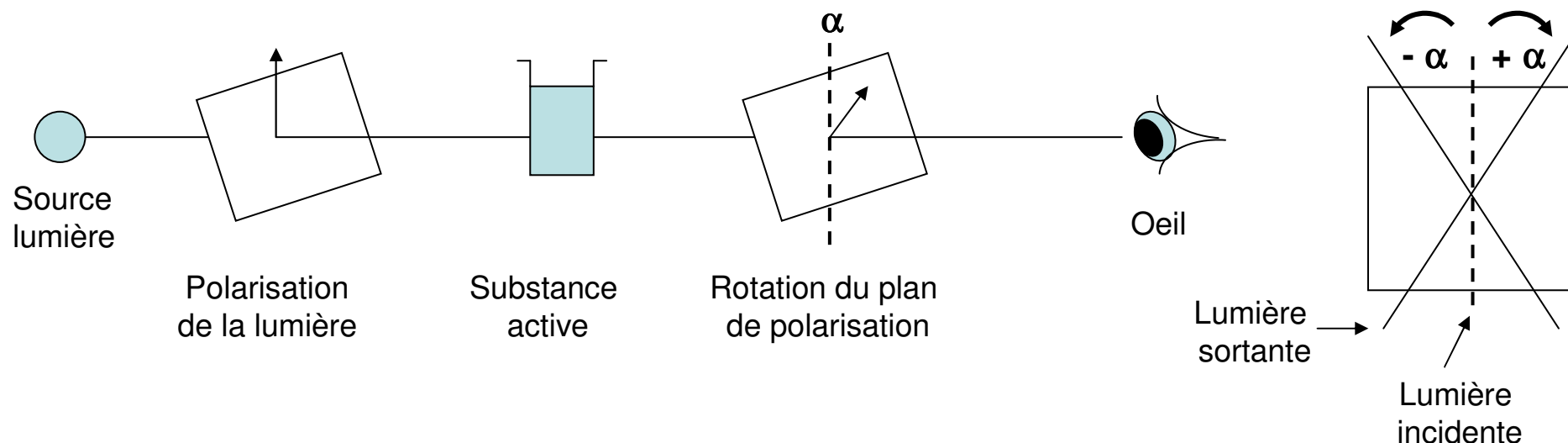
Le carbone 2 est lié à quatre substituants différents: C'est un **carbone asymétrique**.(C*)

C'est un **centre de chiralité** = aucun élément de symétrie.

La molécule est dite **chirale** (non superposable à sa propre image dans un miroir).

Elle présente une **activité optique** : une solution de glycéraldéhyde fait "tourner" le plan de polarisation de lumière qui la traverse.

b – Pouvoir rotatoire spécifique, Loi de Biot :



Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active ou douée de pouvoir rotatoire :

Traversée par un faisceau de lumière polarisée plan, elle provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière.

L'angle α de rotation est donné par la loi de Biot : $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$

$[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance étudiée, l est la longueur de la cuve polarimétrique et C la concentration de la solution étudiée.

* Lorsque la rotation est vers la droite le composé est dit dextrogyre et son pouvoir rotatoire est positif

* Lorsque la rotation est vers la gauche le composé est dit levogyre et son pouvoir rotatoire est négatif

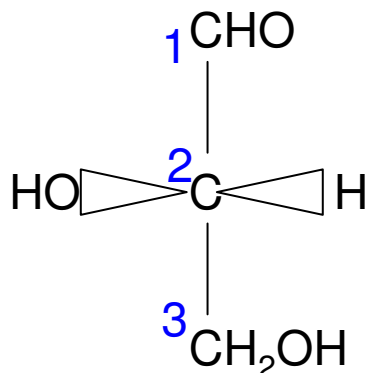
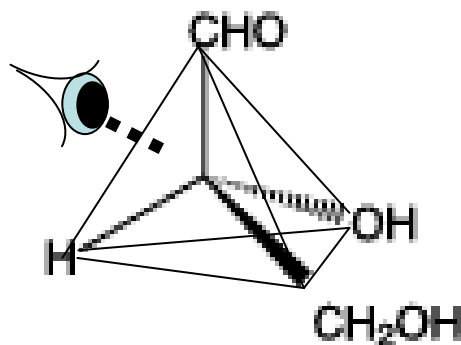
NB :

Le pouvoir rotatoire d'un mélange de substances est la somme des pouvoirs rotatoires de chaque substance.

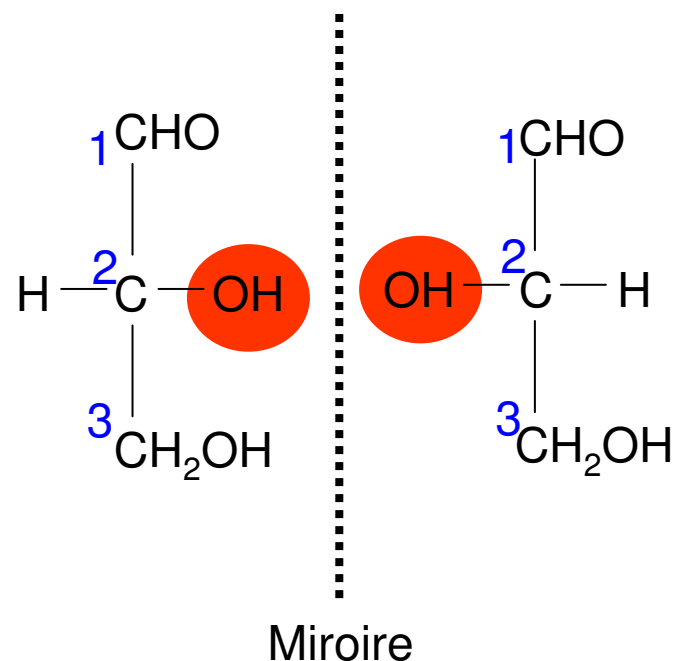
$$\alpha = \Sigma[\alpha_i \cdot l \cdot C_i]$$

c – Convention de FISCHER- Projection de FISCHER

c.1- Cas du glycéraldéhyde



Perspective



Aldotriose (molécule chirale)
C2 est asymétrique

Les carbones C1, C2 et C3 sont dans le plan vertical et l'angle C1 C2 C3 a le sommet pointé vers l'observateur

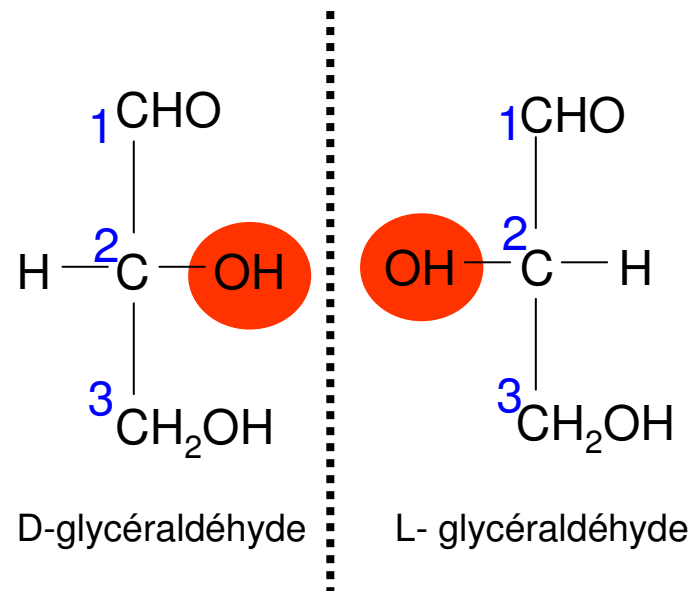
Appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série D ou L pour un ose à n C est déterminé par la configuration du C_{n-1}.

NB:

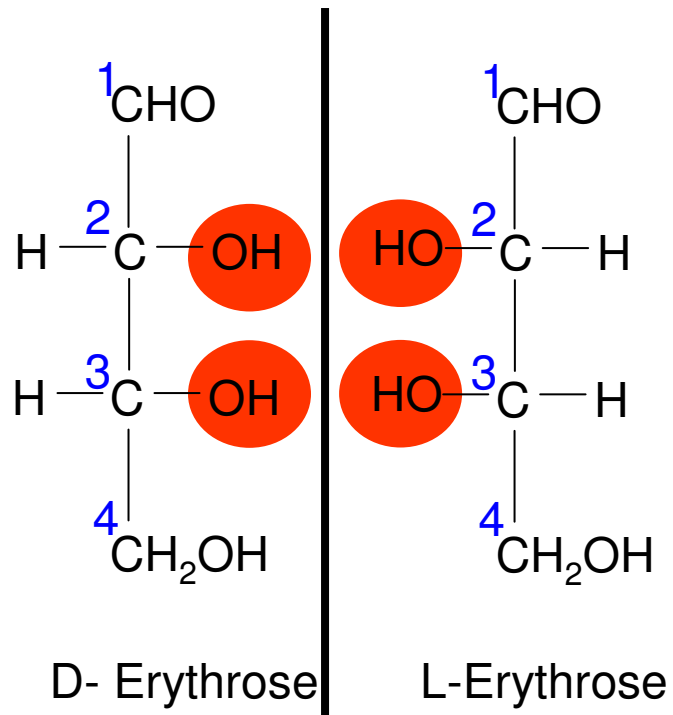
pour un ose donné, les formes D et L sont appelées énantiomères

Ils ont les même propriétés chimiques mais le pouvoir rotatoire est différent.



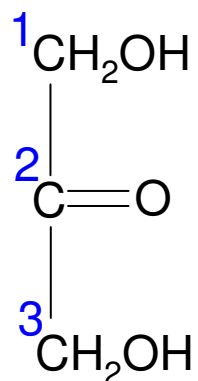
c.2 - L'érythrose

Aldotetrose (molécule chirale)
C2 et C3 sont asymétriques



Les carbones C2 et C3 sont
asymétriques
-> **2 centres de chiralité**

c.3- Cas de la dihydroxyacétone



Cétotriose (molécule achirale)

Aucun carbone asymétrique

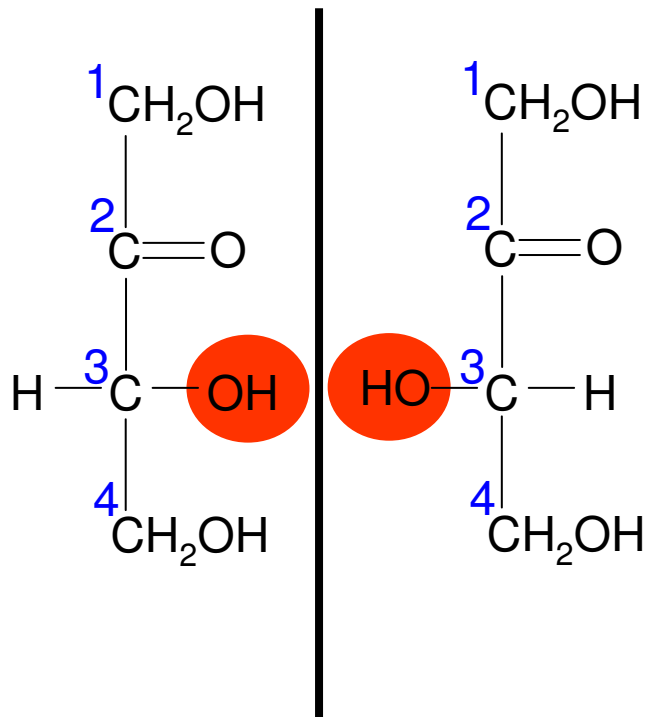
La dihydroxyacétone n'a pas d'activité optique

Pas de pouvoir rotatoire

donc son image dans un miroir est elle même

c.4- L'érythrose

Cétotetrioise (molécule chirale)
C3 carbone asymétrique



Le carbone C3 est **asymétrique**
-> **1 centre de chiralité**

4- Diversité des oses

La diversité des oses provient des différentes configurations absolues des carbones asymétriques

a - Configuration absolue

Tout carbone asymétrique (C*) est défini par sa **configuration absolue** qui décrit l'**arrangement dans l'espace** des atomes ou groupes fonctionnels auxquels il est lié (ses substituants).

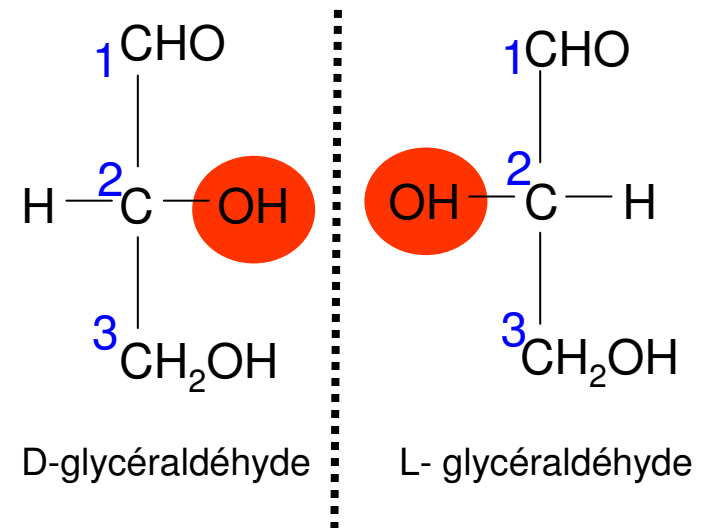
Pour le glycéraldéhyde, deux configurations absolues sont possibles (1C).*

On a deux molécules différentes de glycéraldéhyde non superposables l'une à l'autre.

Ce sont deux formes **stéréoisomères** du glycéraldéhyde

cette stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

Les deux molécules ont des **activités optiques contraires**, déviant le plan de polarisation de la lumière d'une même valeur d'angle, mais dans les deux directions opposées



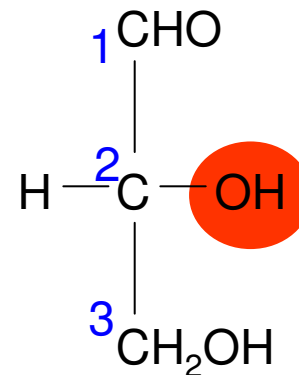
NB : Un mélange équimoléculaire des deux énantiomères d'une même molécule est appelé : **mélange racémique** (n'a pas d'activité optique).

- * Chaque carbone asymétrique peut exister sous **deux états structuraux** distincts (deux **configurations absolues**),
- * Le nombre **n** des structures moléculaires possibles avec x carbones asymétriques suit une progression géométrique telle que : **$n = 2^x$**
- * Ces structures moléculaires sont appelées **stéréoisomères**.

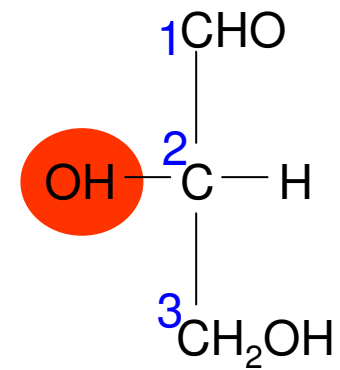
a.1 - Nomenclature R/S

La configuration absolue, *R* ou *S*, de chacun des carbones asymétriques est déterminée selon la convention de Cahn, Ingold et Prelog.

(Cf. *cours chimie organique*)



D-glycéraldéhyde



L- glycéraldéhyde

Dans cette nomenclature, le D-glycéraldéhyde est le 2*R*-triose, et le L-glycéraldéhyde est le 2*S*-triose. Le D-(+)-glucose est le 2*R*,3*S*,4*R*,5*R* -hexose.

La nomenclature R/S est très précise mais peu parlante, surtout lorsqu'on en arrive à un nombre élevé de carbones. C'est pourquoi elle est assez peu utilisée en biochimie.

a.2 – Filiation et série de Fischer

La grande majorité des oses naturels appartient à la série D de Fischer, mais des oses de série L existent également.

Tout aldose dérive théoriquement d'un glycéraldéhyde par une ou plusieurs étapes d'insertion d'un chaînon asymétrique H-C-OH, selon le principe dit de la **filiation des oses** (voir **Synthèse de Kiliani-Fischer**).

* L'ose appartient à la **série D** de Fischer si sur le carbone **n-1** le OH est à droite sur la projection de Fischer.

* L'ose appartient à la **série L** si sur le carbone **n-1** OH est à gauche sur la projection de Fischer.

la série de Fischer est indiquée par un **D-** ou un **L-** placé devant le nom de l'ose.

Attention !

La série D ou L de Fischer ne préjuge en rien du caractère dextrogyre (+) ou lévogyre (-) de la molécule. Ainsi, le D-(+)-glucose est bien dextrogyre ($= +52^\circ$), mais le D-(-)-fructose, lui, est fortement lévogyre ($= -92,4^\circ$). C'est d'ailleurs de là que leur viennent leurs anciens noms de dextrose et de lévulose, respectivement.

L'activité optique d'une molécule est la **somme algébrique** des activités optiques des **C*** qui la composent.

b – Configuration relative des oses

La configuration relative d'une molécule décrit globalement les configurations absolues des C*. Elle permet d'attribuer un nom commun à la molécule.

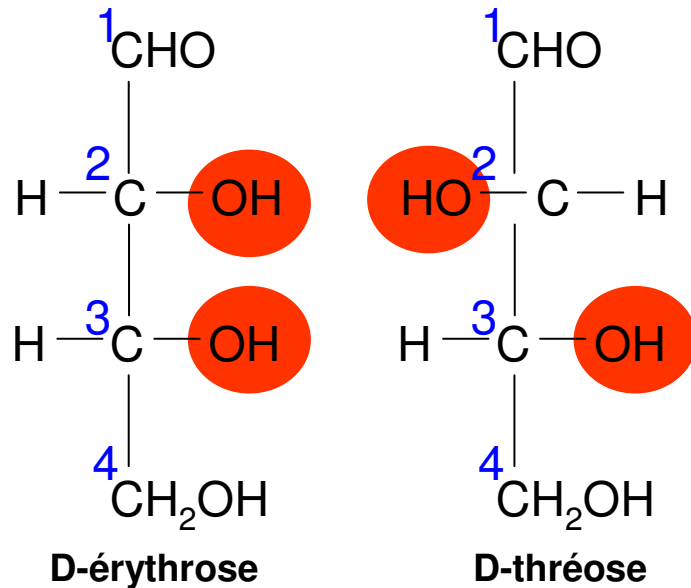
Deux carbones asymétriques adjacents

ayant la même configuration absolue, R ou S,

forment un **couple érythro**, tandis qu'ils

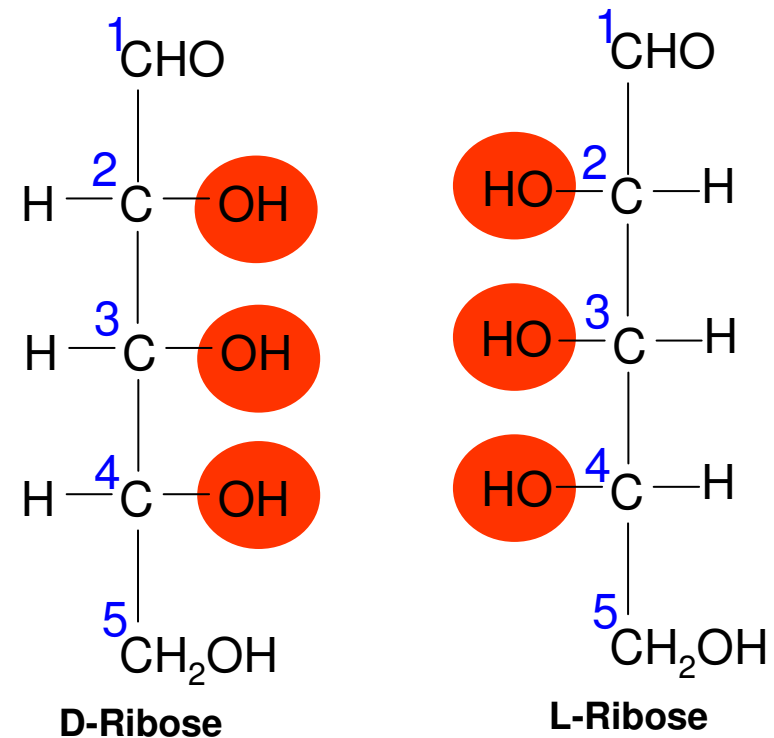
forment un **couple thréo** si leurs

configurations absolues sont opposées.



Il existe un **nom commun** pour chaque combinaison de configurations.

Ex : le **ribose** est un aldopentose dont les trois carbones asymétriques ont la même configuration absolue: ils sont érythro deux à deux.

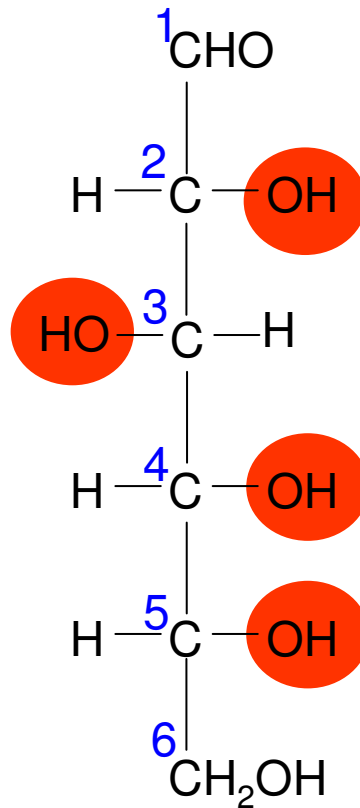


c – Cas d'isomérisation

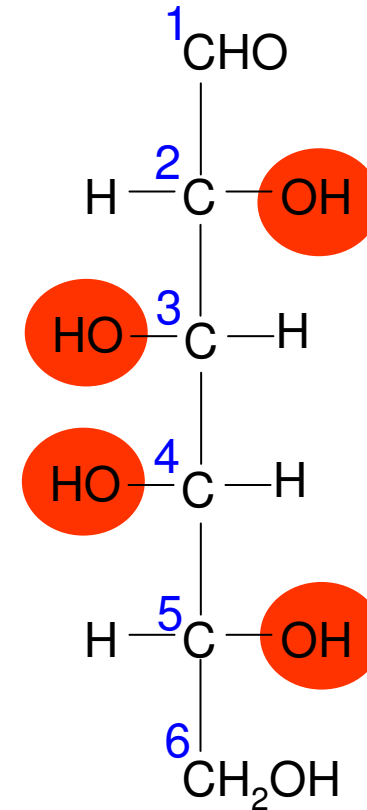
Epimérie :

Deux **épimères** sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C*.

Le D-glucose et le
D-galactose sont épimères
au niveau du carbone 4.

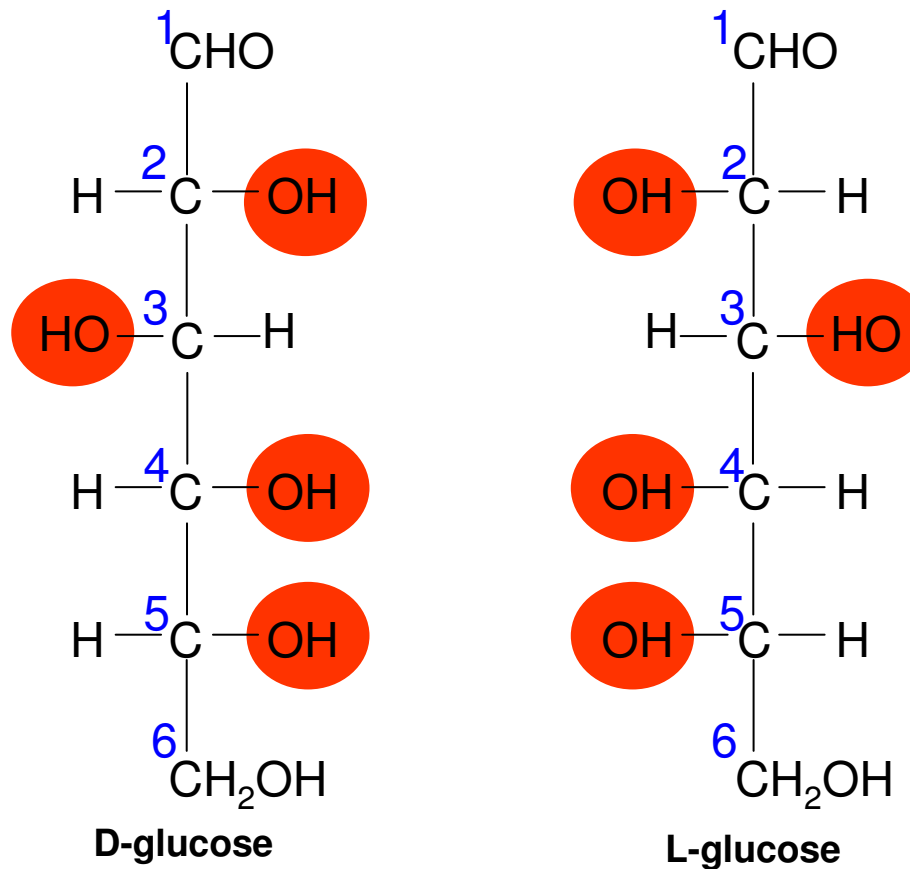


D-glucose



D-galactose

Enantiométrie : Deux isomères différant par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques sont images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés **énantiomères**.

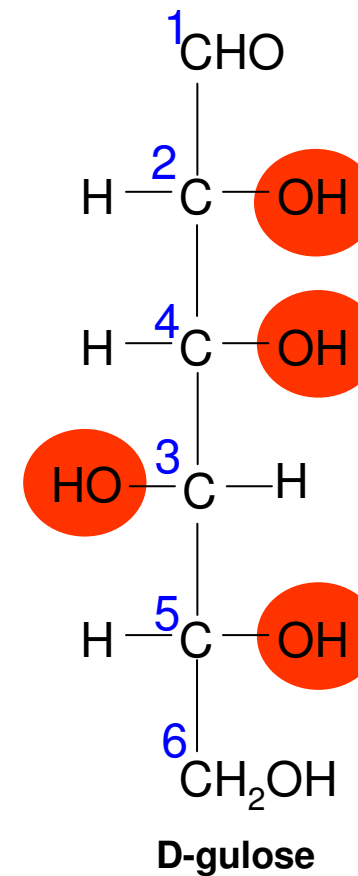
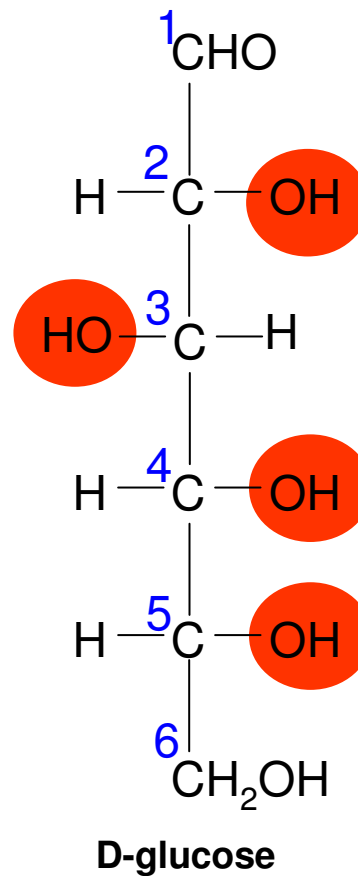


Diastéréoisomérisation :

La différence porte sur un **nombre de C* compris entre 1 et leur nombre total x de C***.

Diastéréoisomères

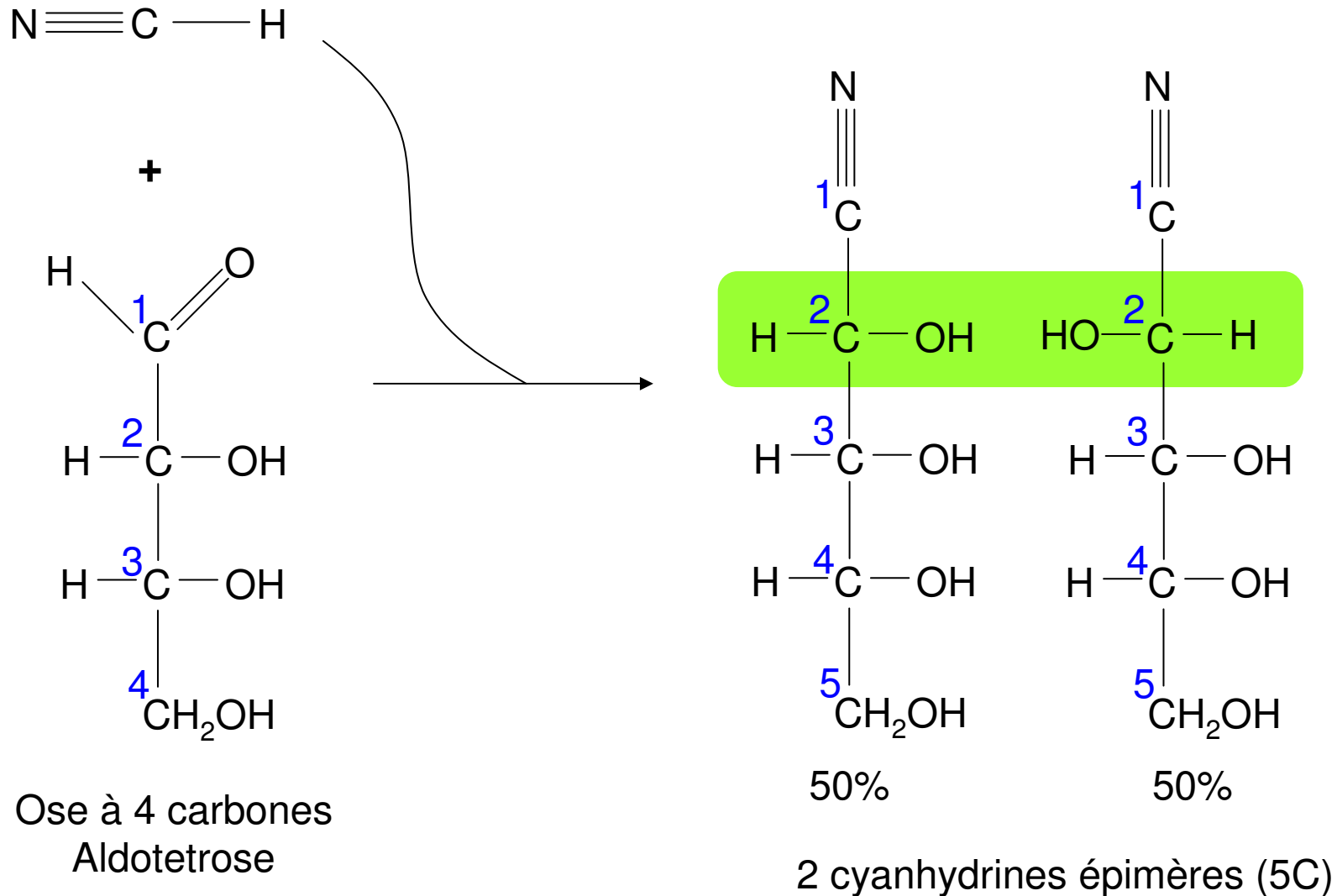
Le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C*.



5 – Filiation des oses

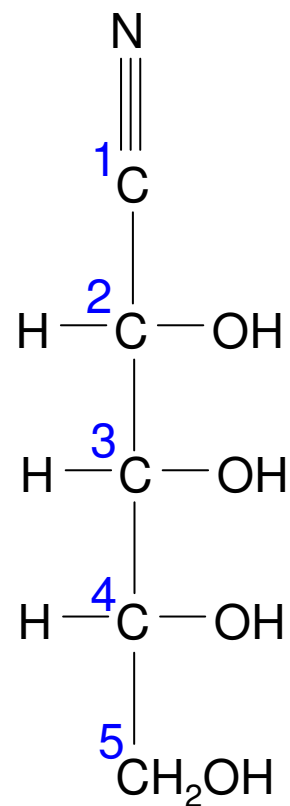
a- Synthèse cyanhydrique de Kiliani Fischer (sucre à n C → Sucre à n+1C)

Etape 1

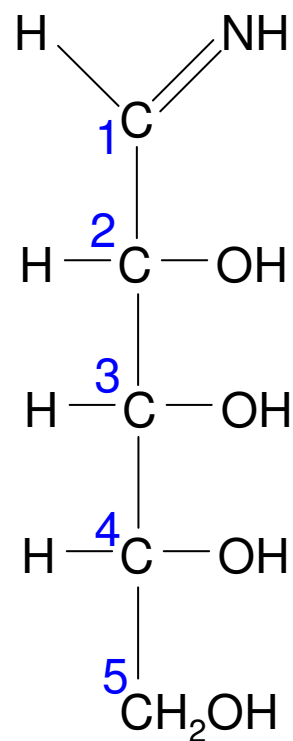
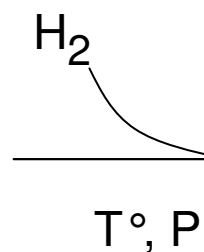


Synthèse cyanhydrique de Kiliani Fischer

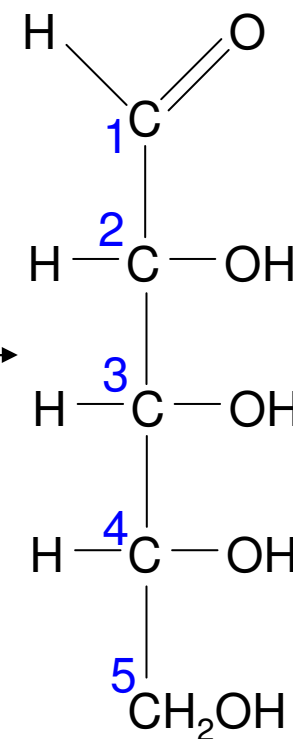
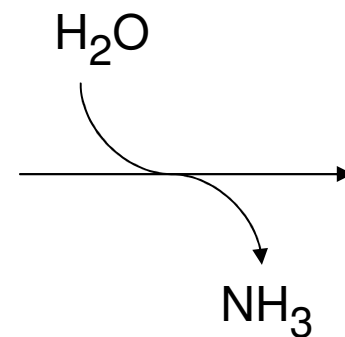
Etape 2



cyanhydrine



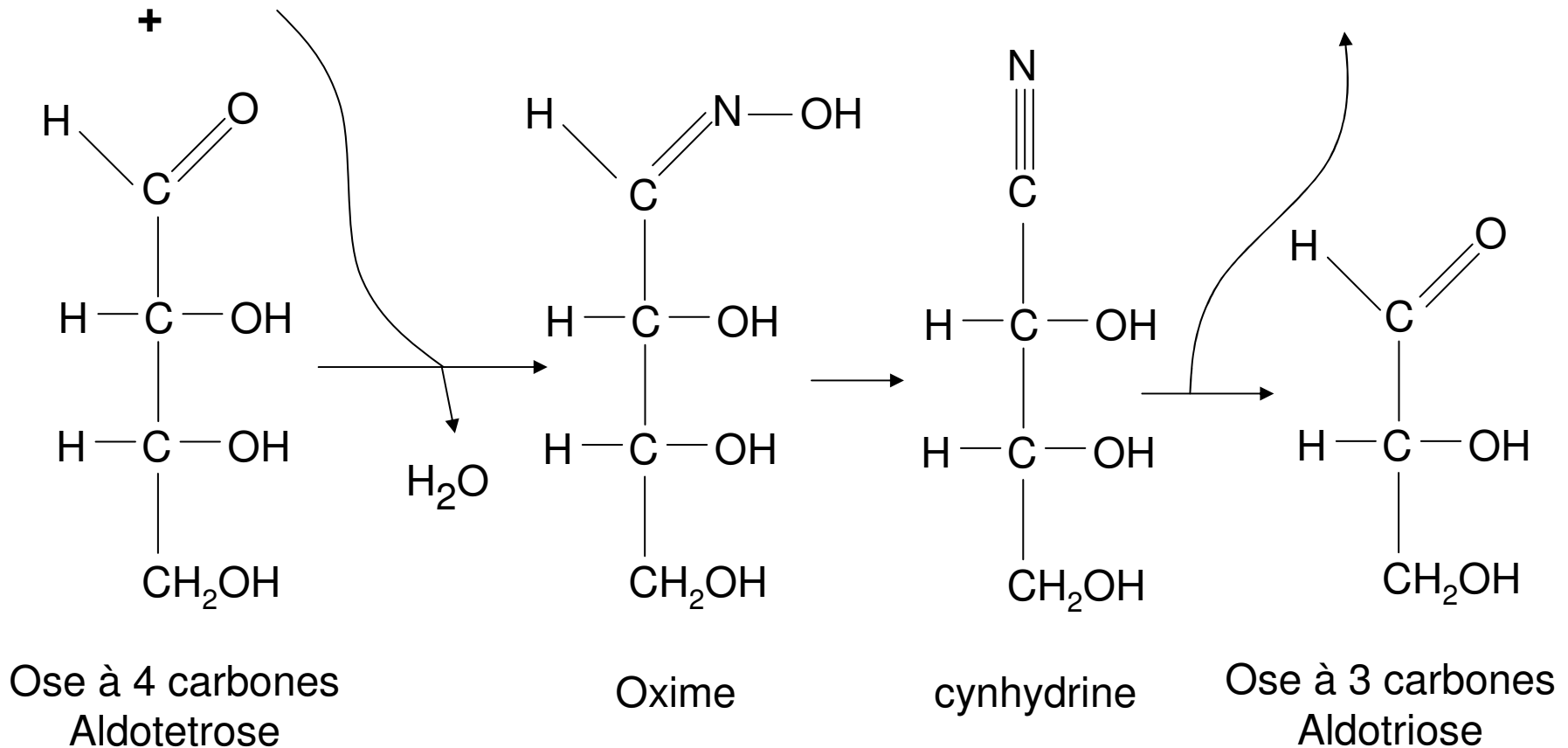
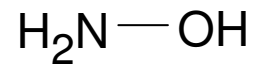
imine



Ose à 5 carbones
Aldopentose

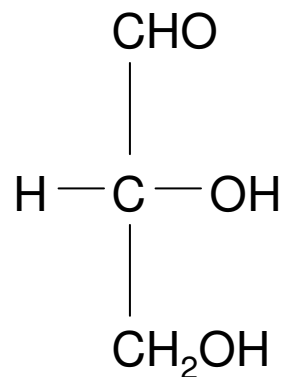
b- Dégradation de WÖHL-ZEMPLEN (sucre à n C → Sucre à n-1C)

Hydroxylamine

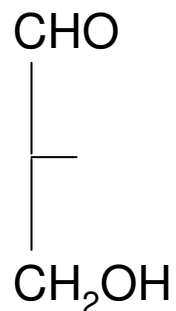


6 – Formule complète et simplifiée

Formule du Glyceraldéhyde

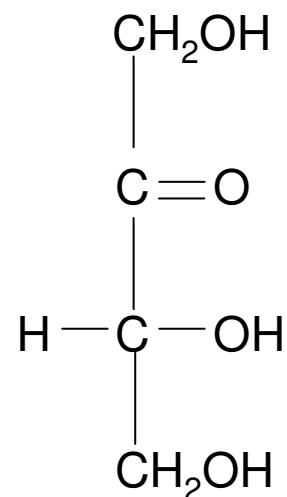


Formule complète

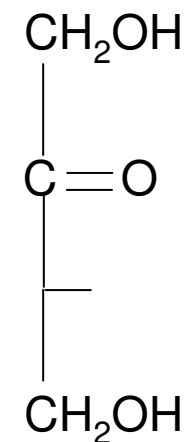


Formule simplifiée

Formule de l'erythrulose

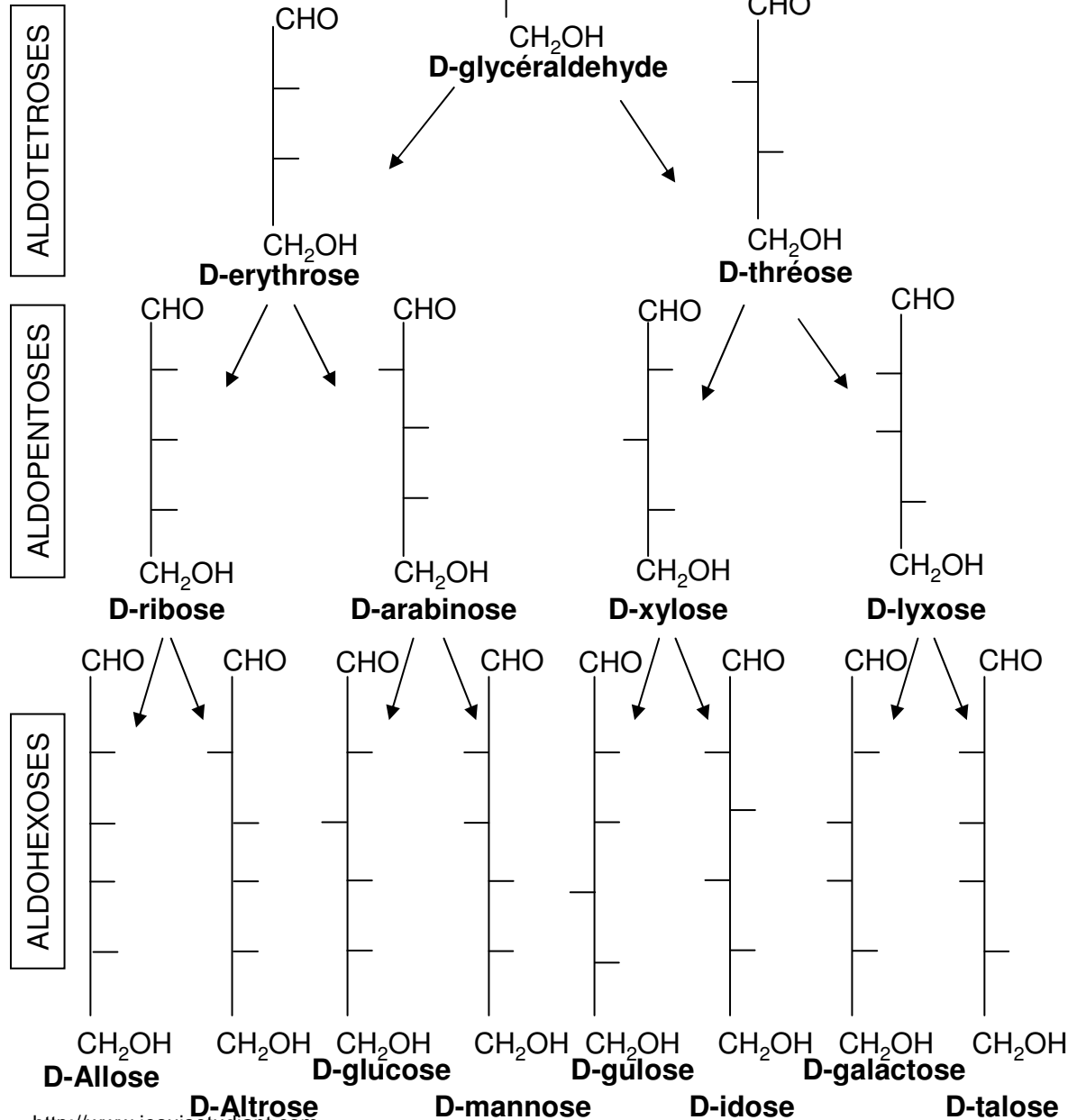


Formule complète

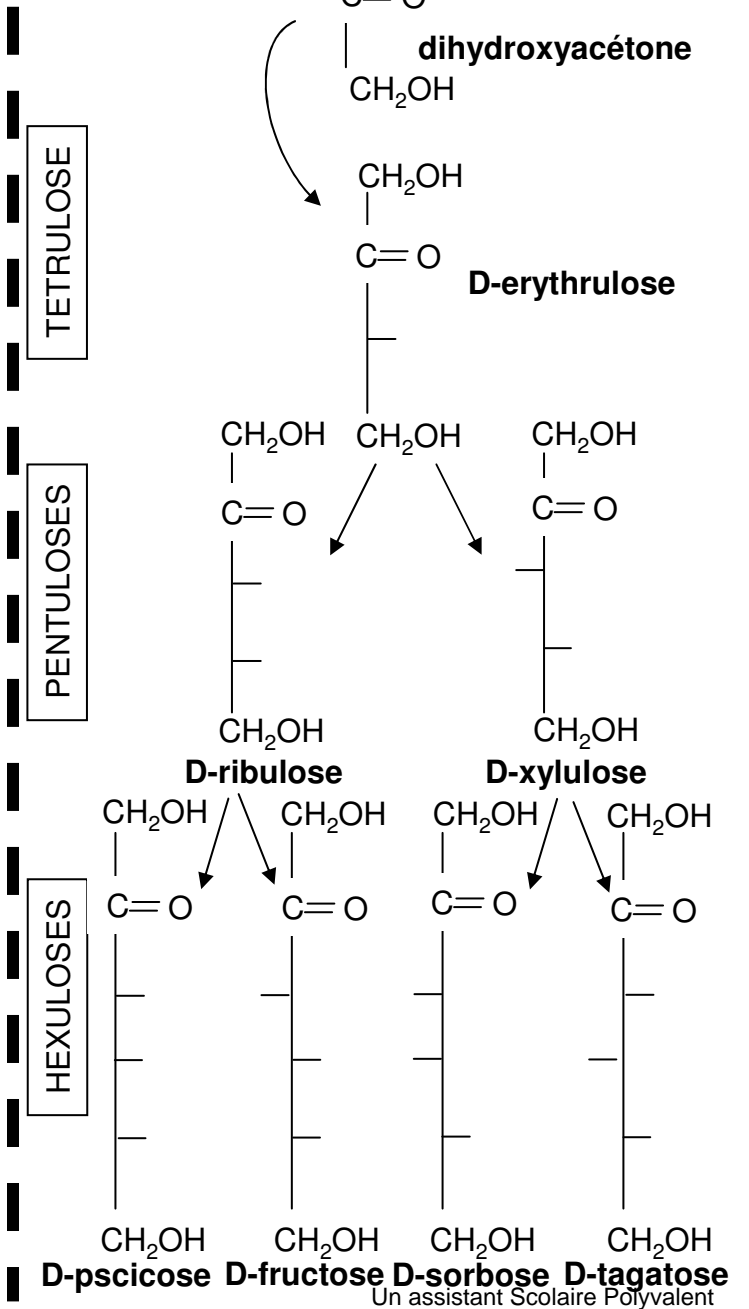


Formule simplifiée

7- Filiation des D-aldoses



8- Filiation des D-cétoses

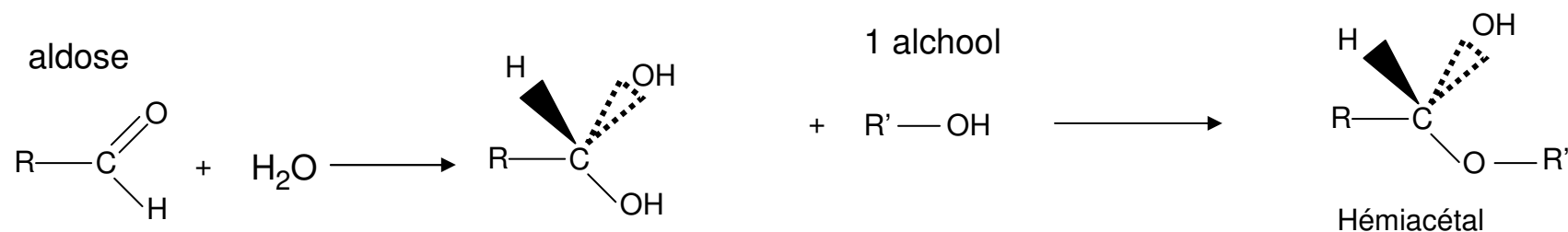
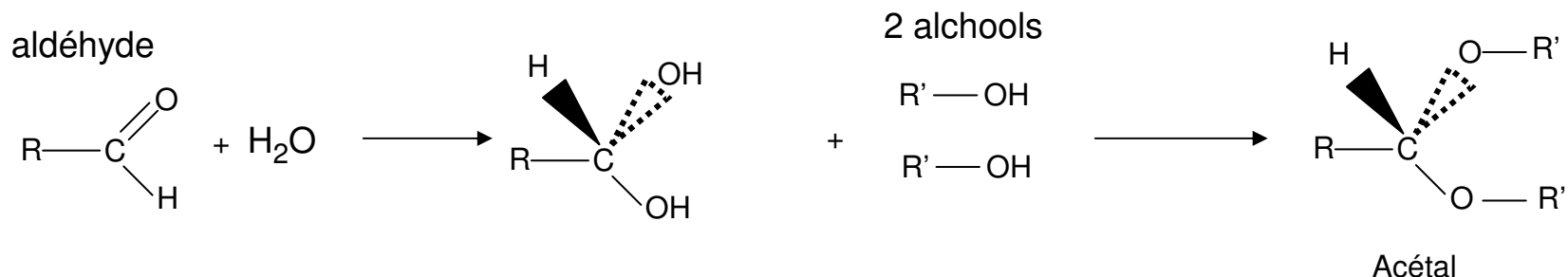


9 – Structure cyclique des oses :

Les oses ne sont pas des structures rigides et rectilignes. **La structure linéaire ne permet pas d'expliquer les propriétés des oses.**

a – Objection à la forme linéaire

Les aldéhydes et les cétones sous forme hydratée, réagissent avec 2 molécules d'alcool pour donner des **Acétals** alors que les oses se combinent seulement avec 1 seule molécule d'alcool pour donner un **Hémiacétal**.



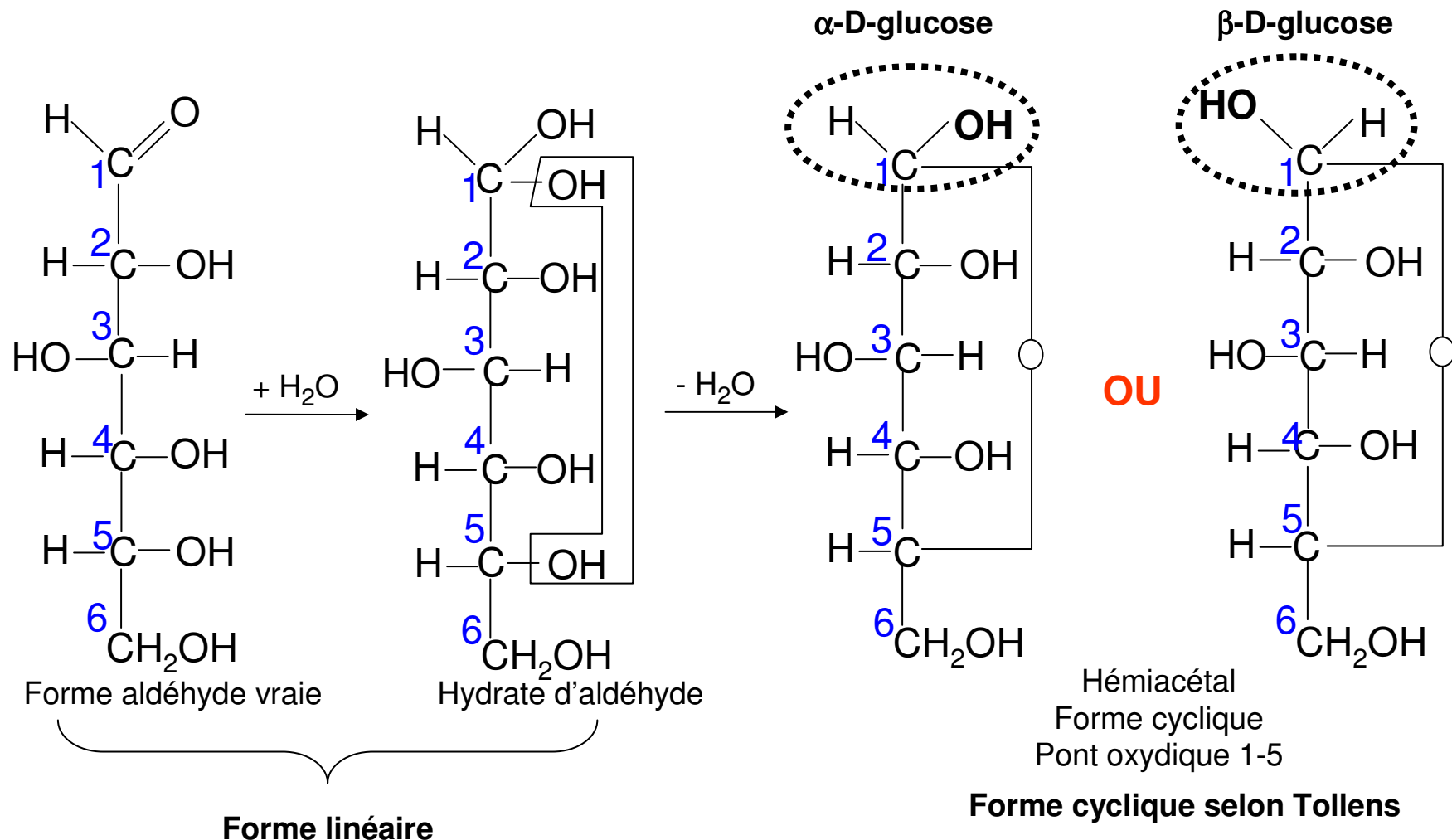
L'objection à l'obtention d'un acétal indique l'existence d'un nouveau C* au niveau du carbonyle.

L'hémiacétal obtenu se présente sous 2 formes ayant un pouvoir rotatoire différent
Une forme α méthyl oside et une forme β méthyl oside

b – structure cyclique

b-1. selon Tollens :

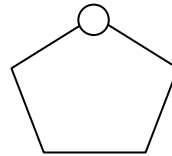
C'est une représentation cyclique plane. La fonction carbonyle sous forme hydratée engage un des OH dans un pont oxydique intramoléculaire avec un OH alcoolique (**hémiacétalisation**), créant un nouveau C*. Ce nouveau cas de stéréoisomérisation s'appelle **anomérisation**. Les carbones de la fonction carbonyle engagés dans des cycles sont appelés anomériques. (anomérisation α ou β)



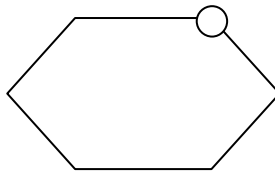
b-2 . Principaux cycles des oses

Compte-tenu de la flexibilité du squelette carboné et des angles de courbure permis par les atomes, les cycles les plus répandus dans la nature comportent :

* 5 atomes (4 carbones et 1 oxygène) = **furanoses**.



* 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène) = **pyranoses**.



**Seuls les oses à 5 ou 6 carbones donnent des formes cycliques stables.
Les tetroses existent en solution sous la forme ouverte.**

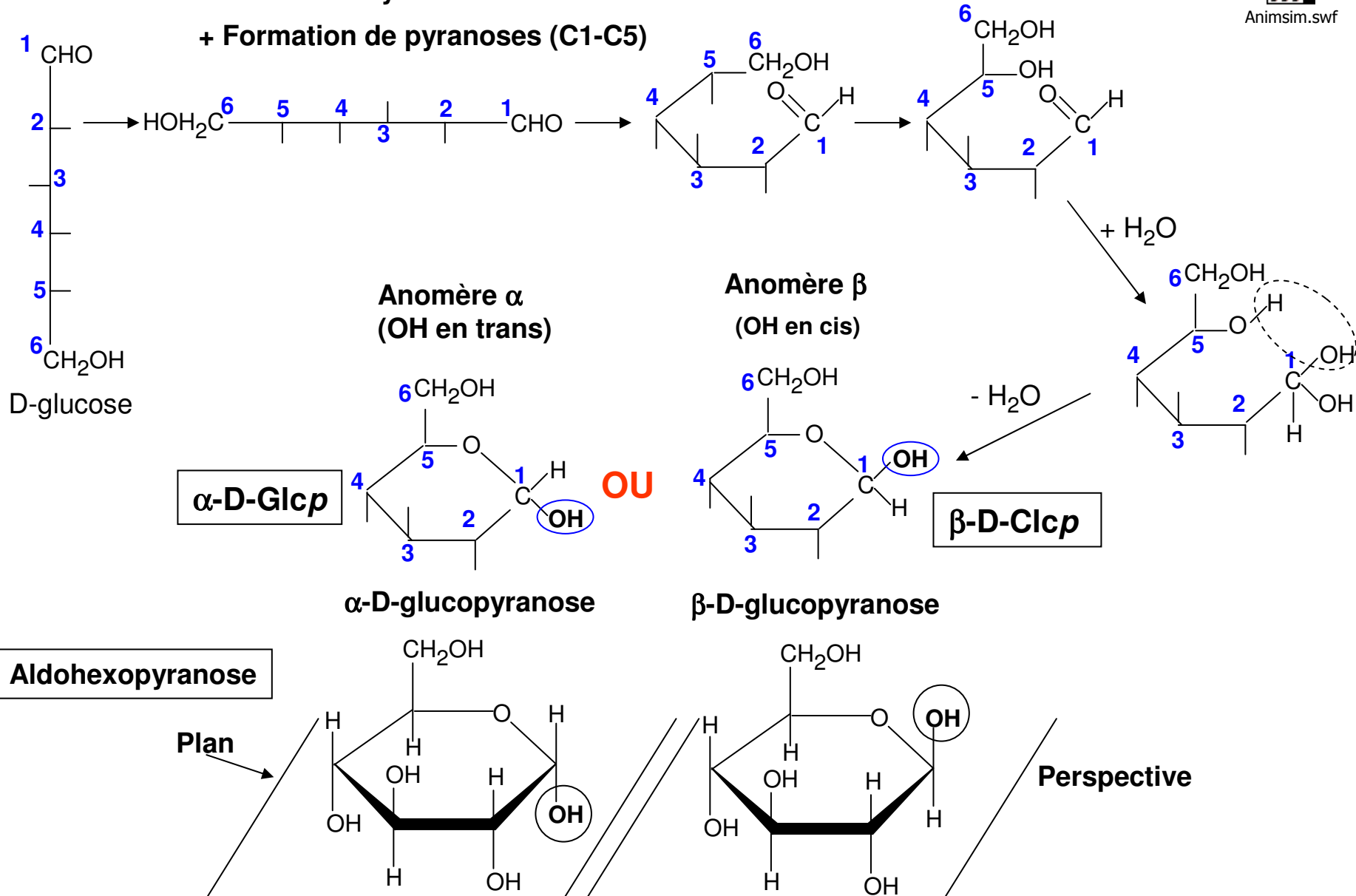
b-3 – Selon Haworth

C'est une représentation cyclique en perspective. On a des cycles à 5 sommets (**pyranoses**) ou 6 sommets (**furanoses**)

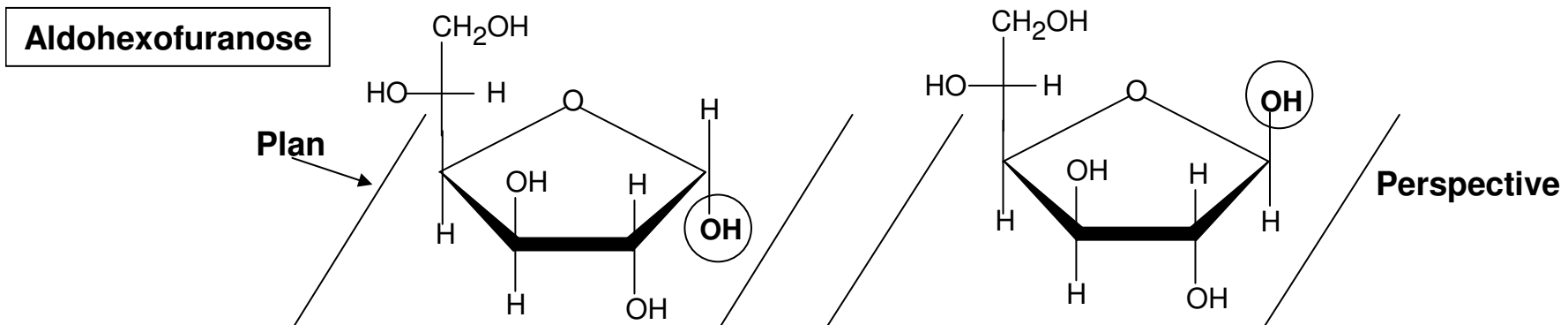
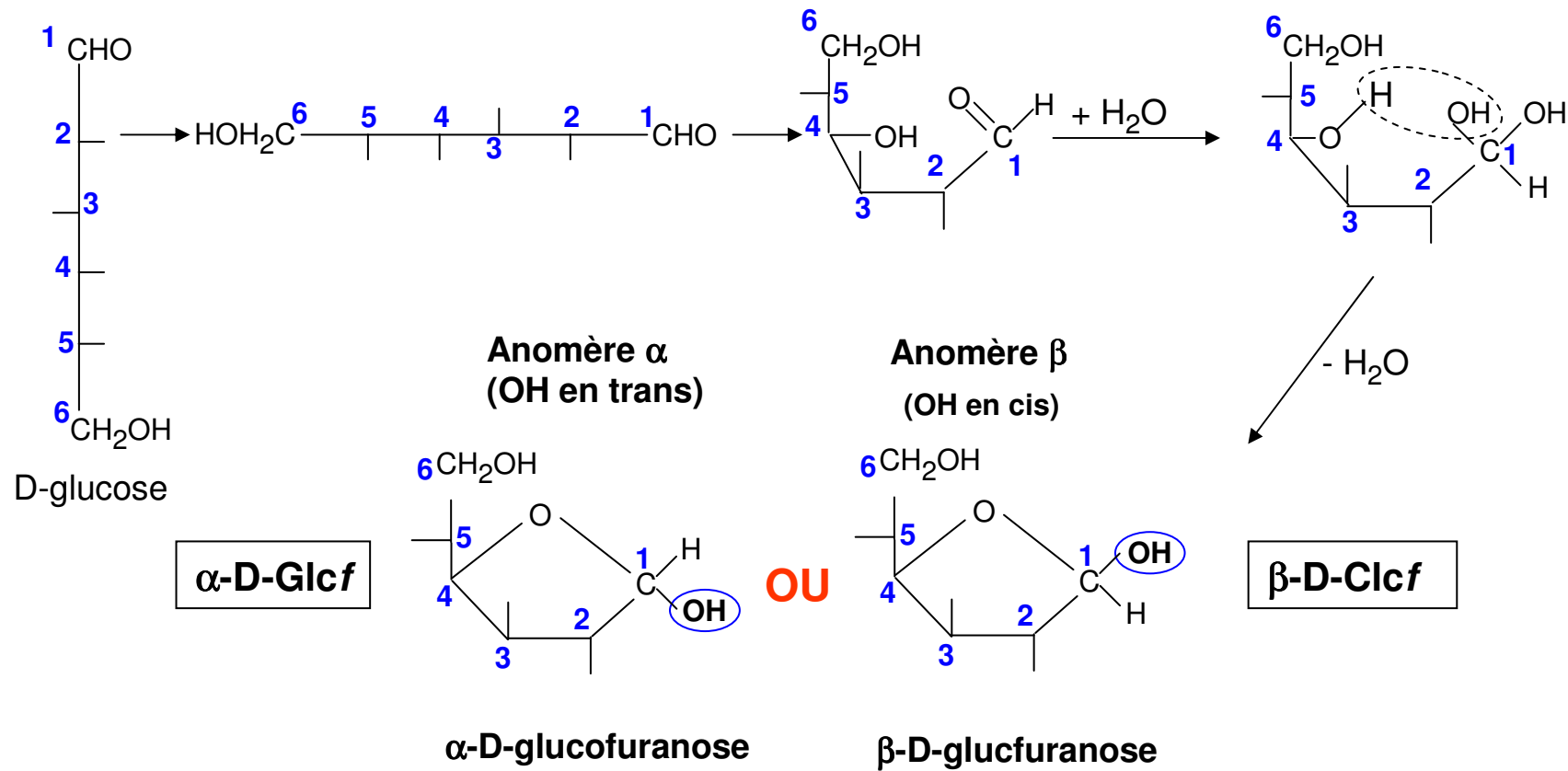
b-3-1 Cyclisation des aldoses:



Animsim.swf

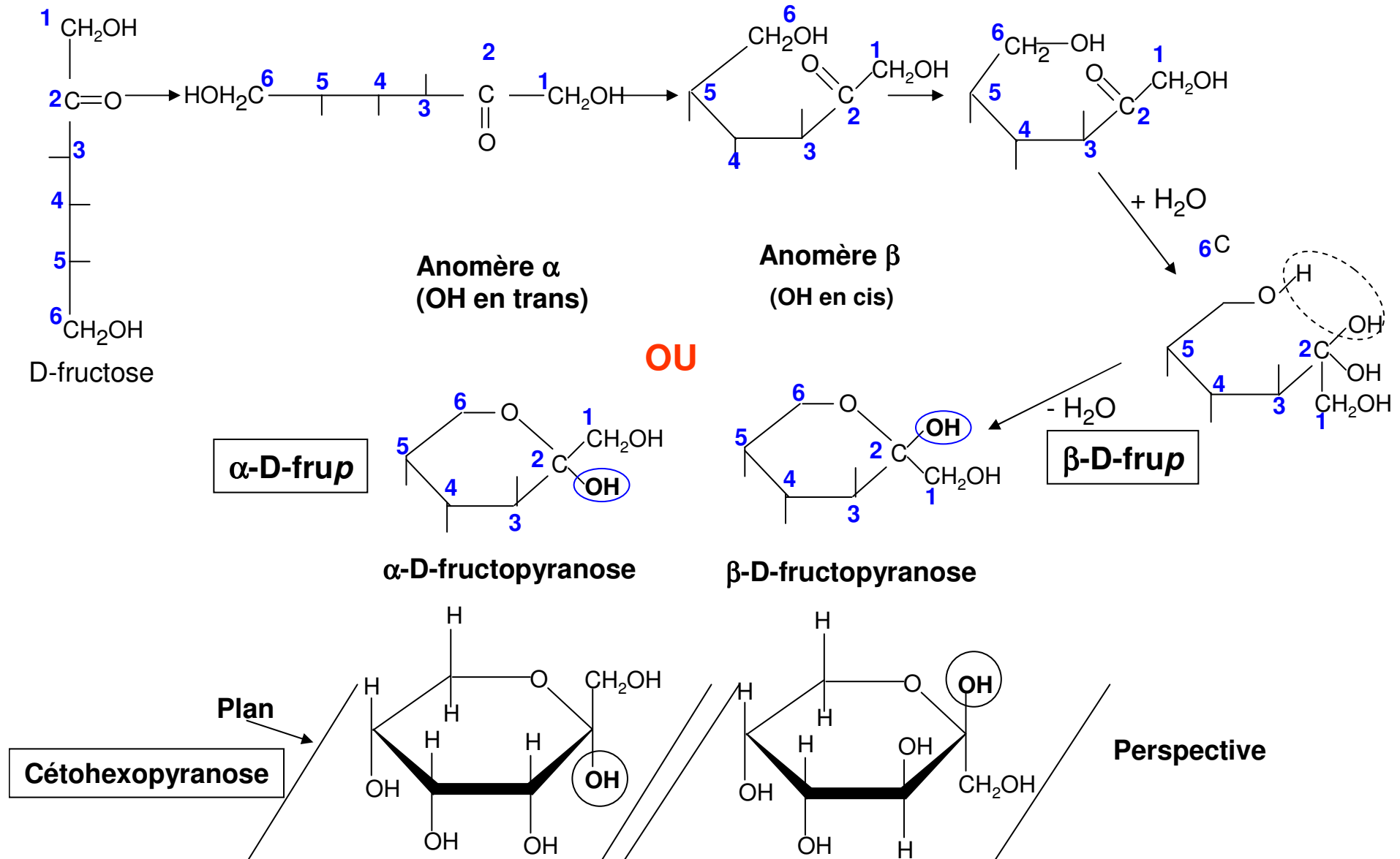


+ Formation de furanose (C1-C4)

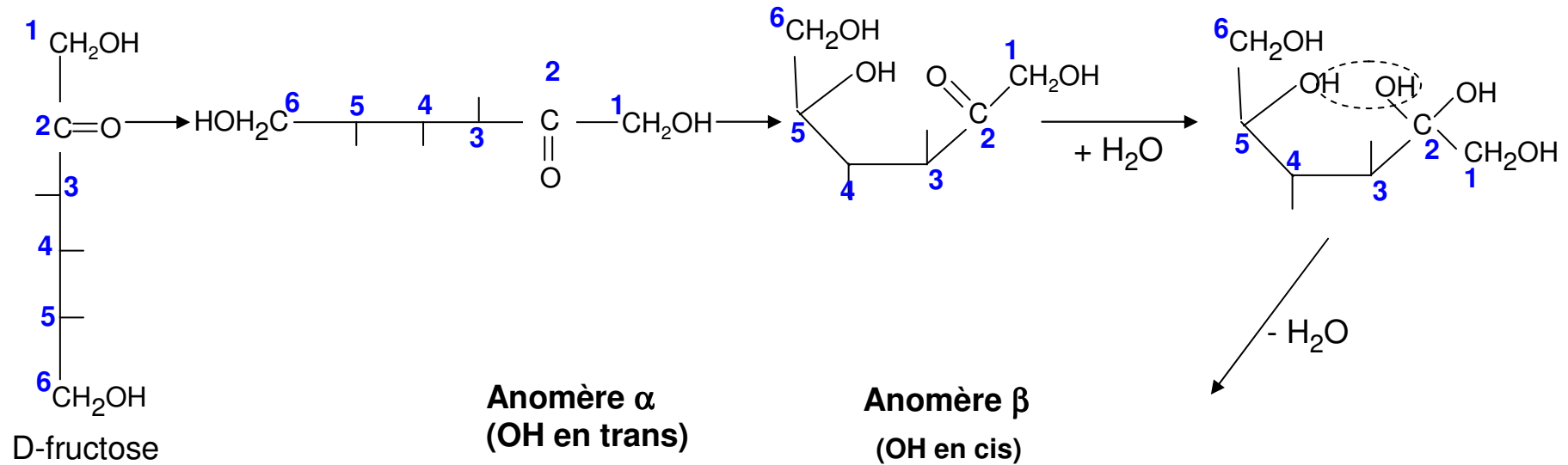


b-3-2 Cyclisation des cétooses:

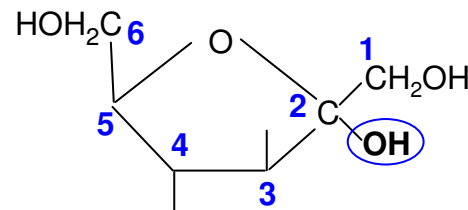
+ Formation de pyranoses (C2-C6)



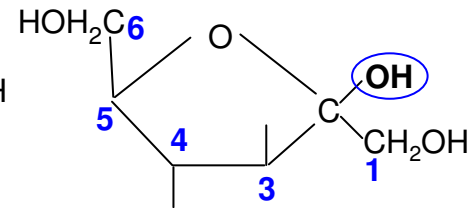
+ Formation de furanose (C2-C5)



α -D-fruf



α -D-fructofuranose

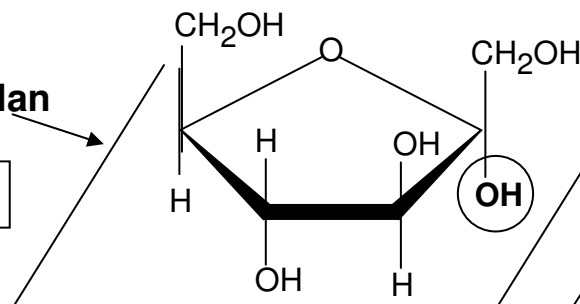


β -D-fructofuranose

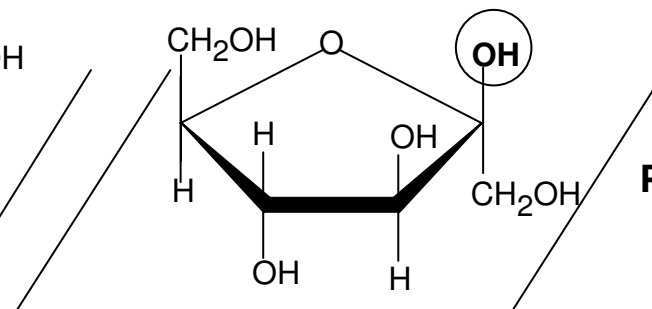
β -D-fruf

Plan

Aldohexofuranose



Perspective



* **Conclusions sur la structure cyclique:**

Règle 1 : passage de la Représentation de Ficscher (RF) à la Représentation de Haworth (RH)

Les groupes OH qui se trouvent à droite dans la RF sont en dessous du plan horizontal formé par le cycle dans la RH

Les groupes qui se trouvent à gauche dans la RF sont au dessus du plan du cycle dans la RH.

Règle 2 : Règle d'Hudson

L'anomère α d'un D ose est celui qui possède le pouvoir rotatoire le plus élevé.

Ceci correspond à la position « trans » de l'OH en C1 pour les alodoses et C2 pour les cétooses par rapport au CH₂OH porté par le C_n-1.

L'anomère β correspond à la position « cis »

En conclusion, l'anomère α a son groupement OH anomérique orienté vers le bas dans la série D et vers le Haut dans la série L et inversement pour l'anomère β .

Règle 3 :

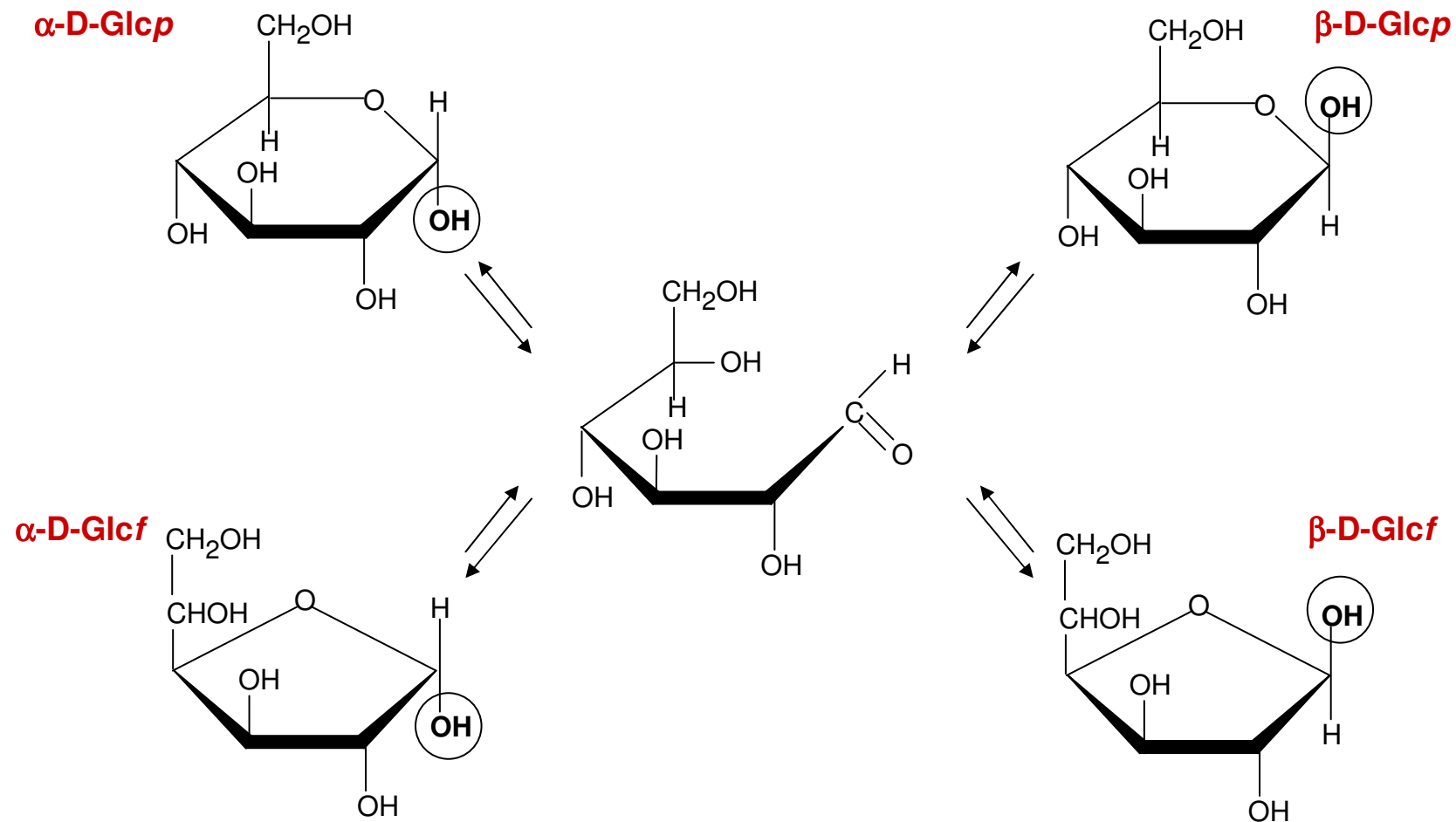
Quand on cyclise un ose, si l'OH entrant dans le pont oxydique est situé à droite, le CH₂ OH terminal sera au-dessus du plan du cycle. S'il est à gauche, le CH₂OH sera en dessous du plan.

Cette règle est valable quelque soit le OH entrant dans le cycle.

C – Mutarotation (cas du D-Glucose)

Le glucose (glucopyranose ou glucofuranose) peut se présenter sous 2 formes avec des pouvoirs rotatoires différents : α -D-Glc, β -D-Glc. La modification du pouvoir rotatoire s'appelle la mutarotation.

Ces transformations entre cycles pyranes et furane et entre l'anomère α et β se font dans des conditions de douce acidité.



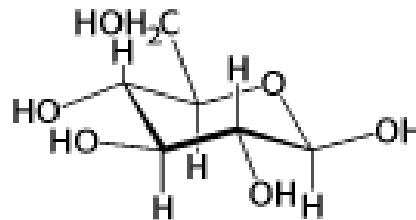
10 – Conformation spatiale des oses :

la structure plane impliquerait des tensions considérables
Elle est incompatible avec les données cristallographiques du cycle pyrane.

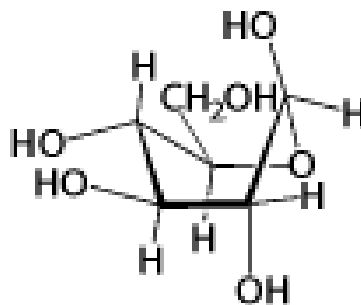
a – Formes chaise et bateau. Conformères :

L'étude cristallographique a montré que le cycle pyrane n'est pas plan.
Il peut adopter 2 principales positions dans l'espace :

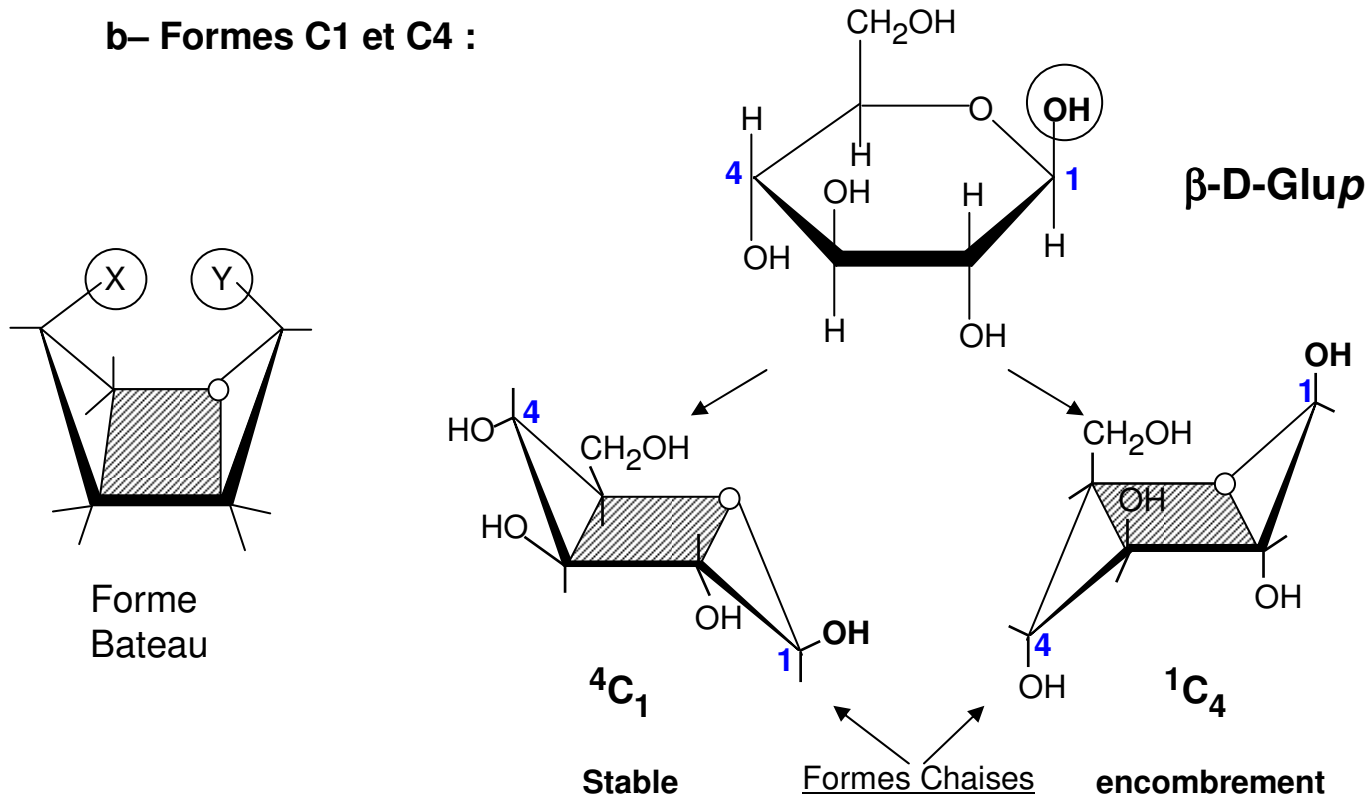
* La forme chaise qui est la plus stable



*La forme bateau qui est moins stable car elle implique des encombrements stériques importants.

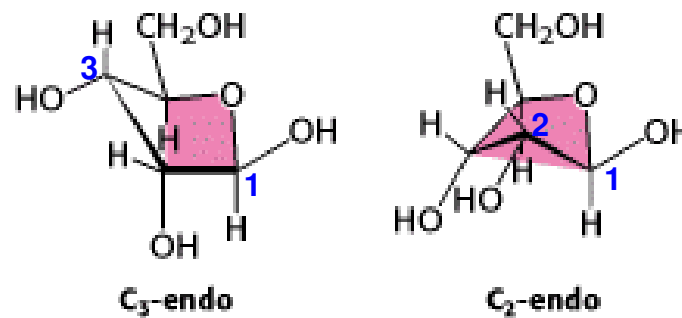


b– Formes C1 et C4 :



c– Formes enveloppe :

La forme C2-endo
et C3-endo
du β -D-ribose



11 – Propriété des oses :

a- Propriétés physiques :

a-1- Solubilité et cristallisation

- * Les oses sont solubles dans l'eau car présentent plusieurs groupes OH
- * Les solutions aqueuses concentrées sont visqueuses, c'est des sirop (cristallisation difficile)
- * La cristallisation est facilité par ajout d'alcool (méthanol ou éthanol) où les oses sont peu solubles.
- * Les oses sont solubles dans le méthanol mais insolubles dans l'éther



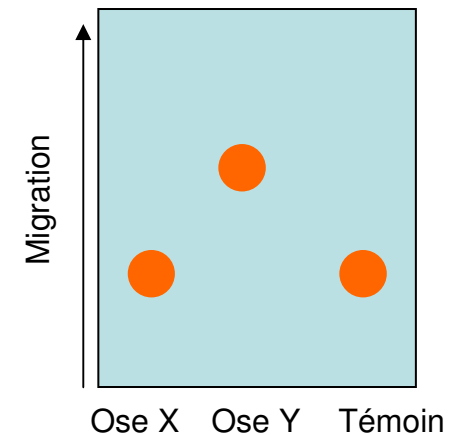
Donc on peut séparer les oses par chromatographie de partage sur couche mince

a-2- Pouvoir rotatoir

Chaque ose a un pouvoir rotatoire spécifique qui permet de l'identifier

a-3- caractéristiques spectrales

- * Les oses n'absorbent pas en ultraviolet mais dans l'infra rouge



b – Propriétés chimiques des oses :

b-1 – Propriétés dues à la fonction carbonyle :

b.1.1– Réduction des oses : obtention d'alditols (ositol) :

Les aldoses et les cétooses sont **irréversiblement** réduits en alditols par addition d'hydrure.

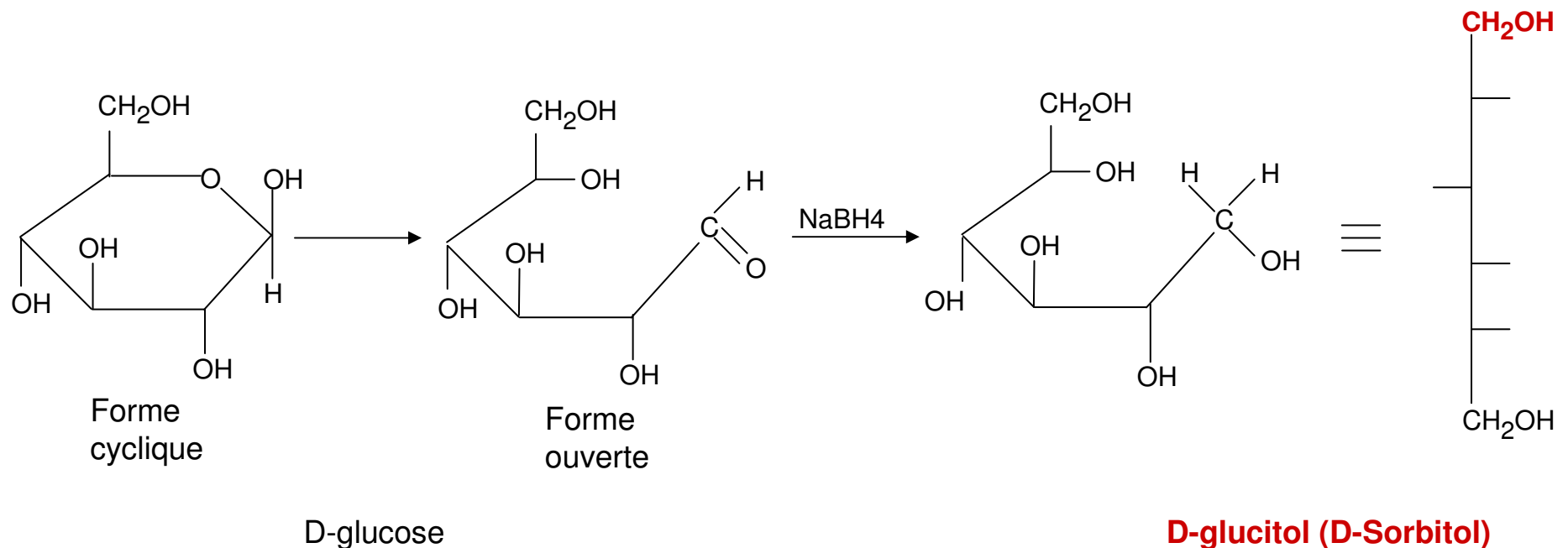
Agents alcalins : Borohydrures alcalins (NaBH_4 , LiBH_4)

Les noms des alditols s'obtiennent en remplaçant le suffixe -ose par le suffixe **-itol**.

Par exemple le D-glucose donne le **D-glucitol (D-sorbitol)** et le D-mannose donne le **D-mannitol**, etc...

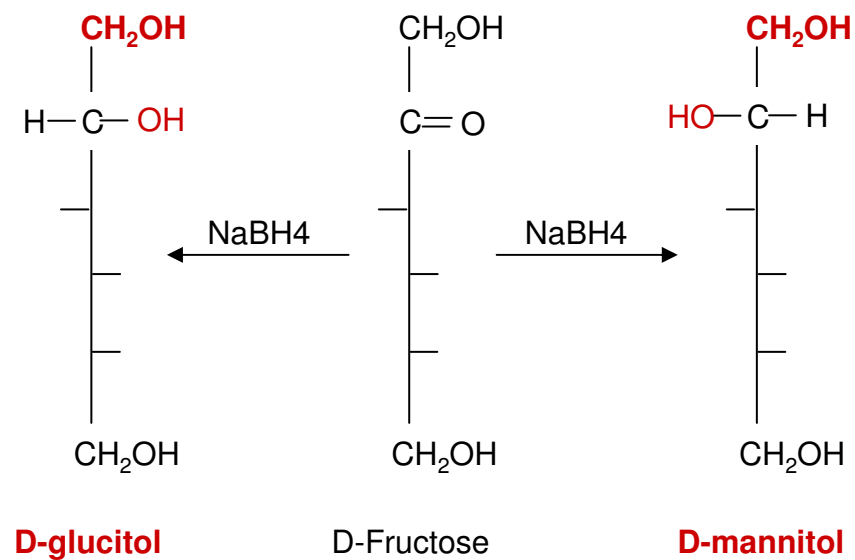
- Formation d'alditol à partir d'un aldose

La réaction implique exclusivement la forme ouverte de l'aldose



- Formation d'alditols épimères à partir d'un cétose

La réduction du D-fructose par NaBH_4 donne un mélange équimoléculaire de D-glucitol et de D-mannitol, alditols épimères en C2.



La réduction d'un cétose produit deux alditols épimères

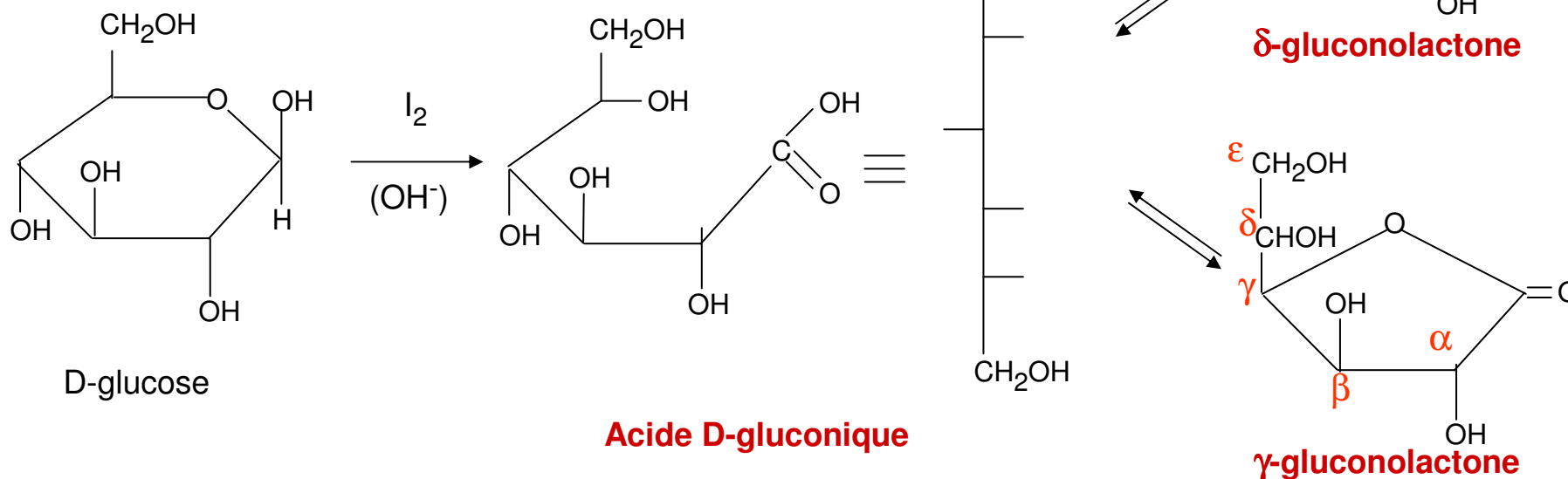
b.1.2 – Oxydation des oses :

– Oxydation douce en milieu alcalin :

l'aldose R-CHO s'oxyde en acide aldonique R-COOH.

Les cétooses ne sont pas oxydés.

Agents oxydants : I_2 , Br_2 , HNO_3 dilué

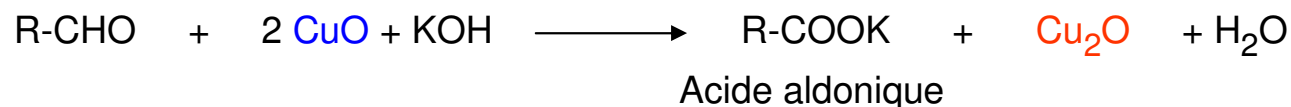


– Oxydation par les sels de métaux lourds :

Le pouvoir réducteur des aldoses

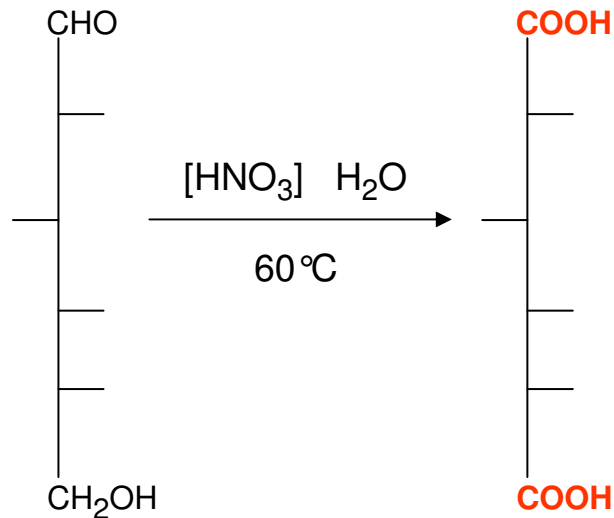
Réaction d'oxydation des aldoses par la liqueur de Fehling : à chaud en milieu alcalin, l'oxyde cuivrique (bleu) est réduit en oxyde cuivreux (rouge brique) insoluble, tandis que l'aldose s'oxyde en acide aldonique.

Exp : Action de la liqueur de fehling avec les sels cuivriques (à chaud en présence d'un ose réducteur)



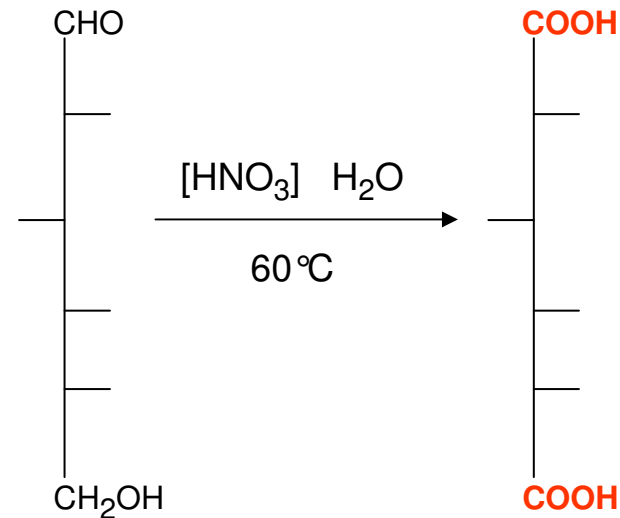
– Oxydation forte = oxydation nitrique :

L'oxydation forte d'un aldose conduit à l'attaque simultanée de l'alcool primaire terminal et de l'aldéhyde. On obtient un di-acide carboxylique appelé **acide aldarique**.



D-glucose

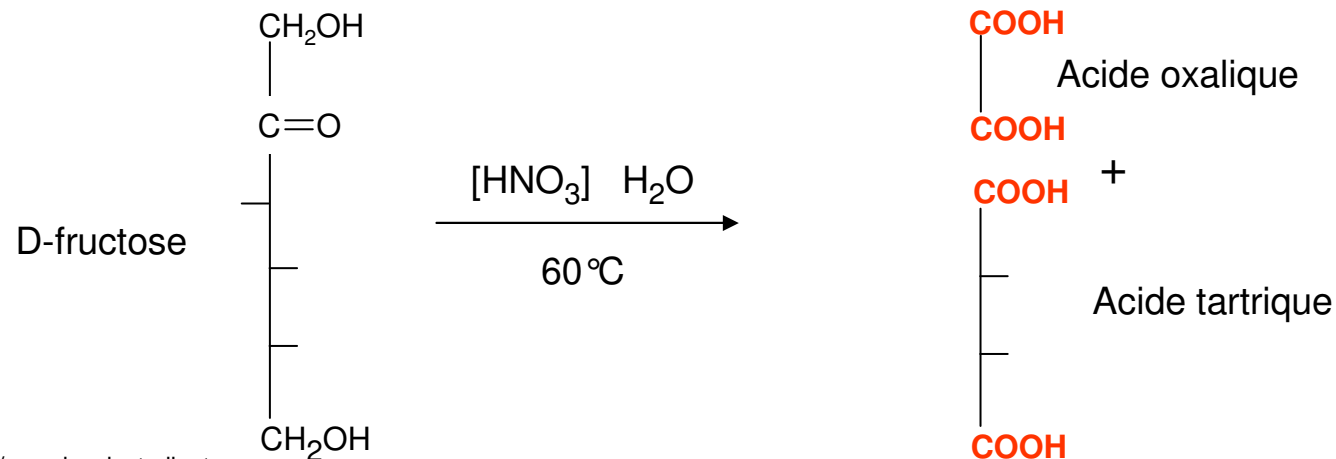
Acide glucarique



D-galactose

Acide galactarique

* La même réaction d'oxydation provoque la **coupure oxydante** du squelette carboné des cétooses.

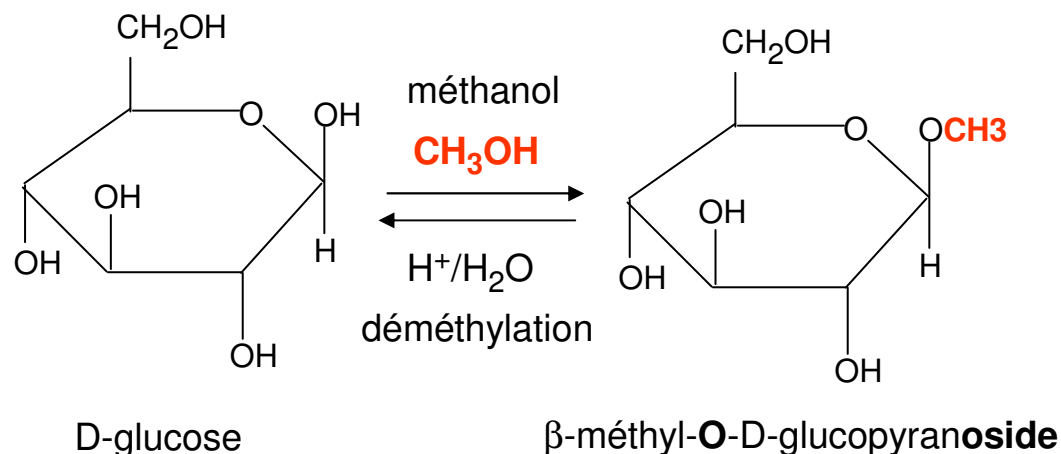


D-fructose

b.1.3 – Réaction d'addition et de substitution :

– Réaction avec les alcools et les phénols (addition) : formation d'oside

Exp : Action du méthanol sur le glucose



Un O-glycoside n'a **pas de pouvoir réducteur** (il ne réduit pas les oxydes métalliques)

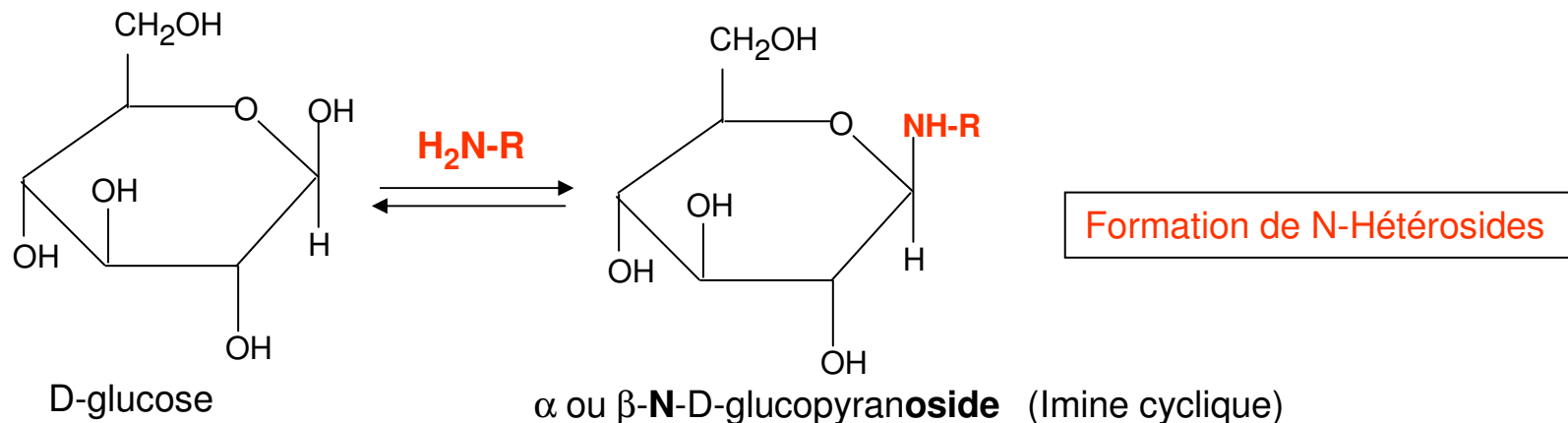
Il n'est **pas capable de mutarotation**

Formation de O-Hétérosides

– Action de l'acide cyanhydrique (addition) : (cf synthèse de kiliani Fischer)

– Action des amines (substitution)

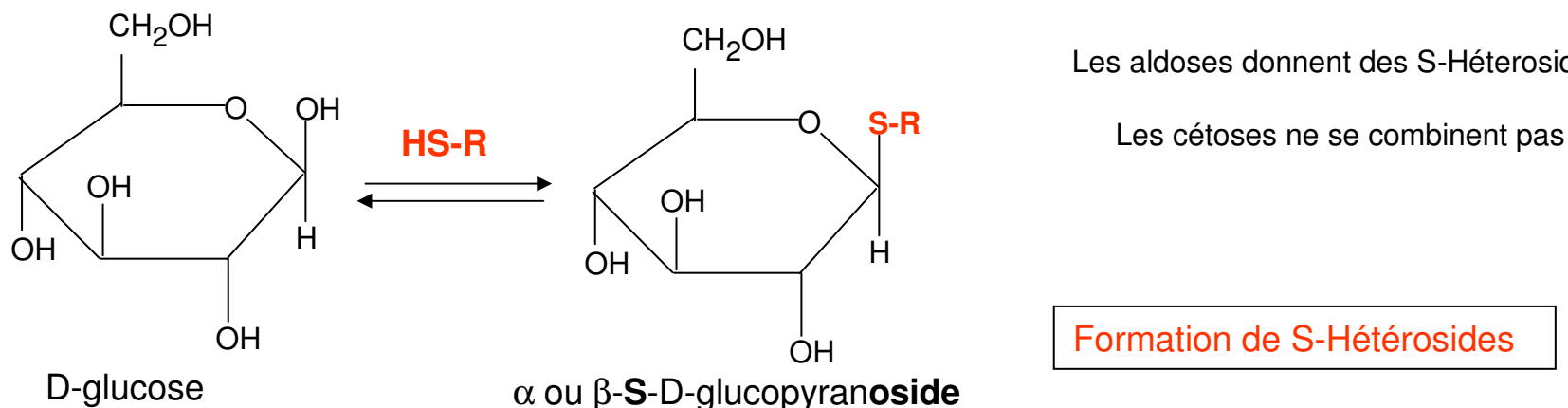
Les aldoses et les cétones se condensent avec les amines primaires pour donner des imines cycliques.



Les imines formées par les oses tendent vers un **équilibre anomérique** (mutarotation), avec des formes α et β .

Les imines cycliques ou glycosylamines N-substituées, ou encore **N-glycosides**. Comme les O-glycosides, les N-glycosides entrent dans la composition de nombreuses molécules biologiques, dont les plus connues sont les **nucléosides** et les **nucléotides**, constitutifs des acides nucléiques (Cf. cours AN).

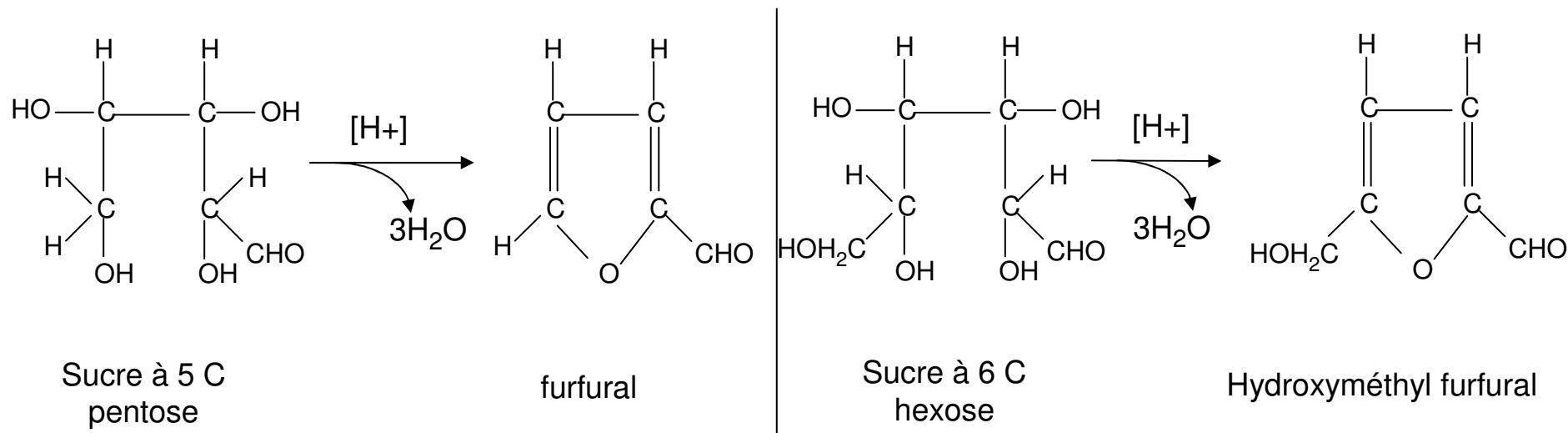
– Action des thiols (substitution)



b.2 – Propriétés dues à la fonction alcool :

b.2.1 – déshydratation en milieu acide :

En milieu acide concentré et à chaud, les oses (à partir de 5 C) sont déshydratés en furfural ou dérivé du furfural



Les Furfurals et dérivés se condensent avec des phénols pour donner des produits colorés utilisés pour la caractérisation et le dosage colorimétrique des oses.

Réaction de Molish : Tous les oses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\alpha\text{-naphtol}}$ **Anneau violet**

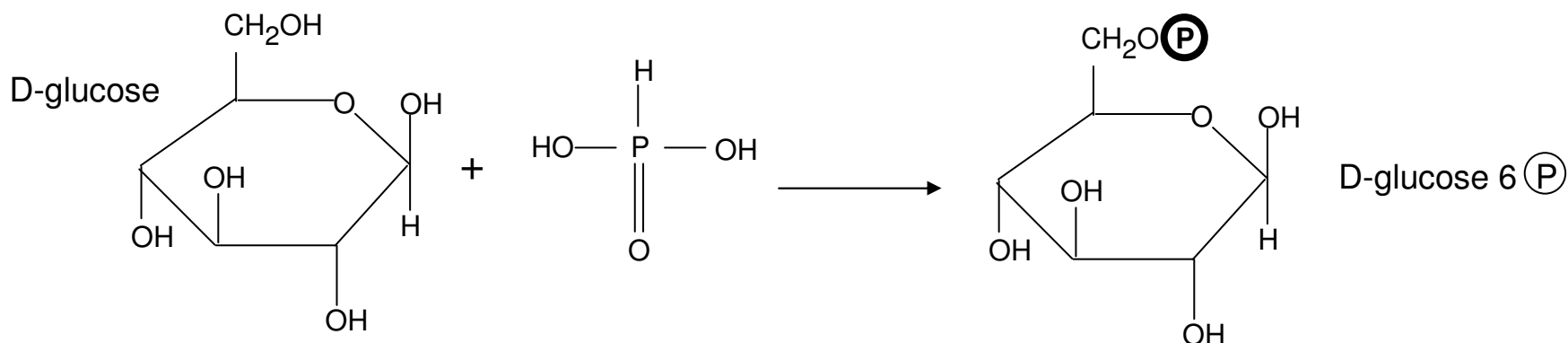
Réaction de Bial : Pentoses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\text{Orcinol}}$ **Coloration verte**

Réaction de Sélivanoff : Cétoses $\xrightarrow[\text{HCl à chaud}]{\text{résorcinol}}$ **Coloration rouge**

b.2.2 – Formation d'esters :

Des esters d'oses existent à l'état naturel.

Des oses mono- et diphosphate sont essentiels dans le métabolisme énergétique.

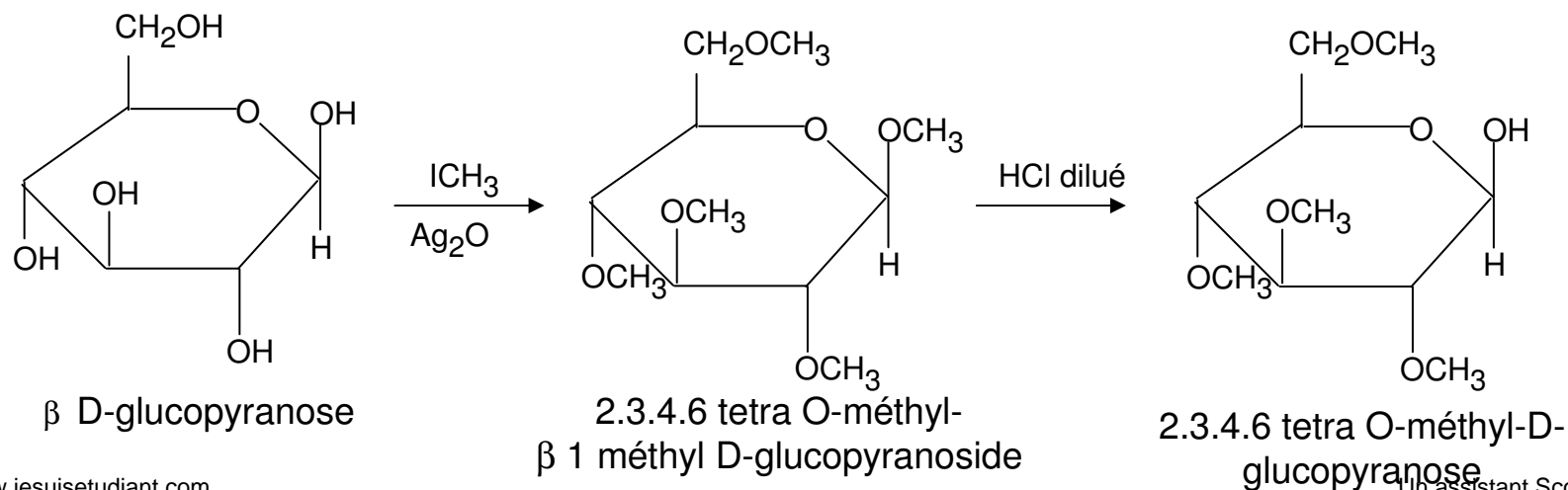


b.2.3 – Formation d'éthers :

Les plus utilisés sont les éthers méthyliques pour la détermination de la structure des cycles et les enchaînement des holosides

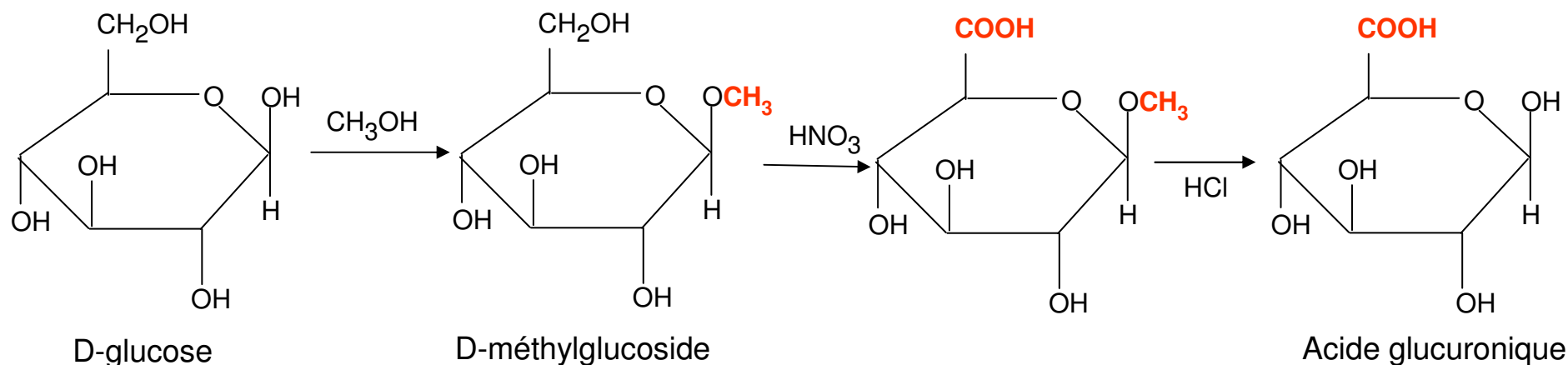
Agents méthylants : ICH₃/Ag₂O ou SO₄(CH₃)₂/NaOH

Perméthylation



b.2.4 – Oxydation de la fonction alcool primaire :

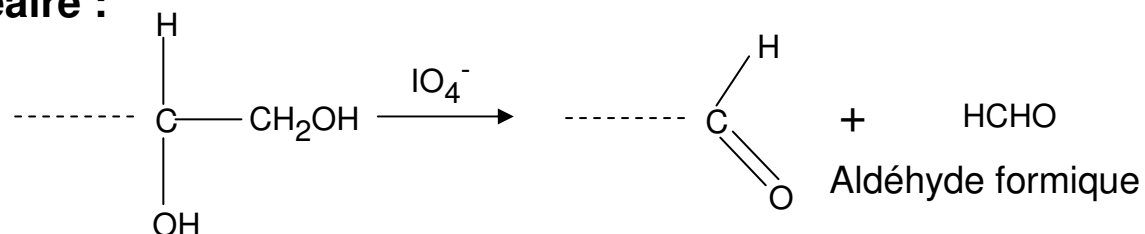
après protection de la fonction carbonyle, on obtient un acide uronique = Ac. Alduronique



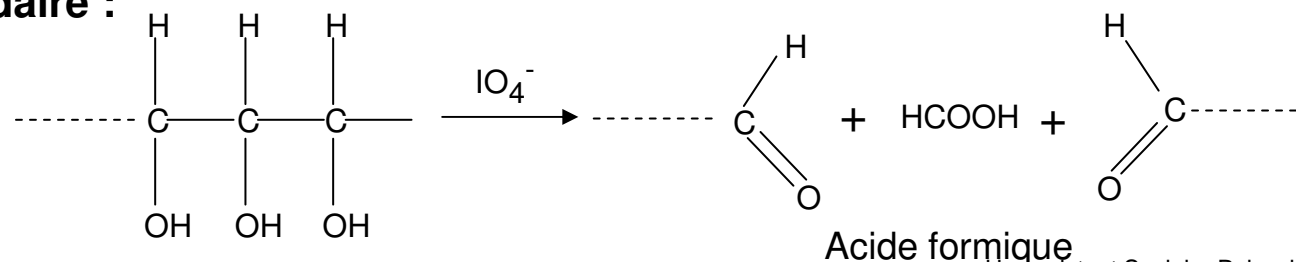
b.2.5 – Oxydation par l'acide périodique :

– Oses sous forme linéaire :

* Fonction alcool primaire :



* Fonction alcool secondaire :



*** Fonction aldéhyde :**



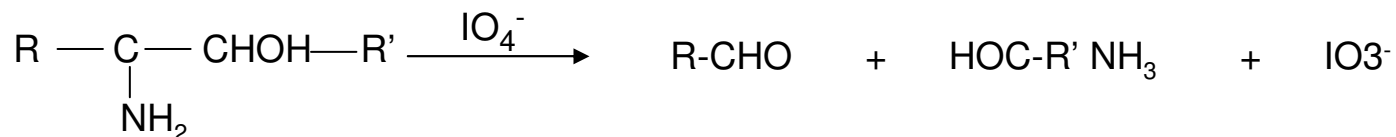
*** Fonction cétone :**



*** Fonction acide :**

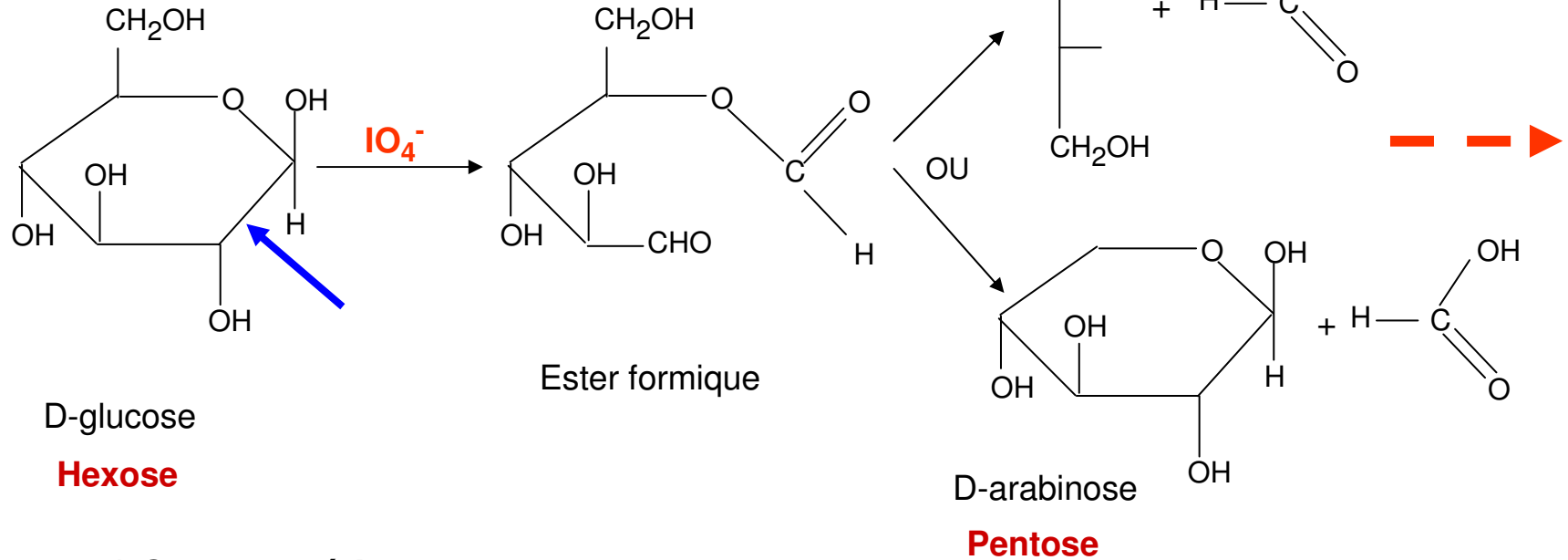


*** Fonction amine :**

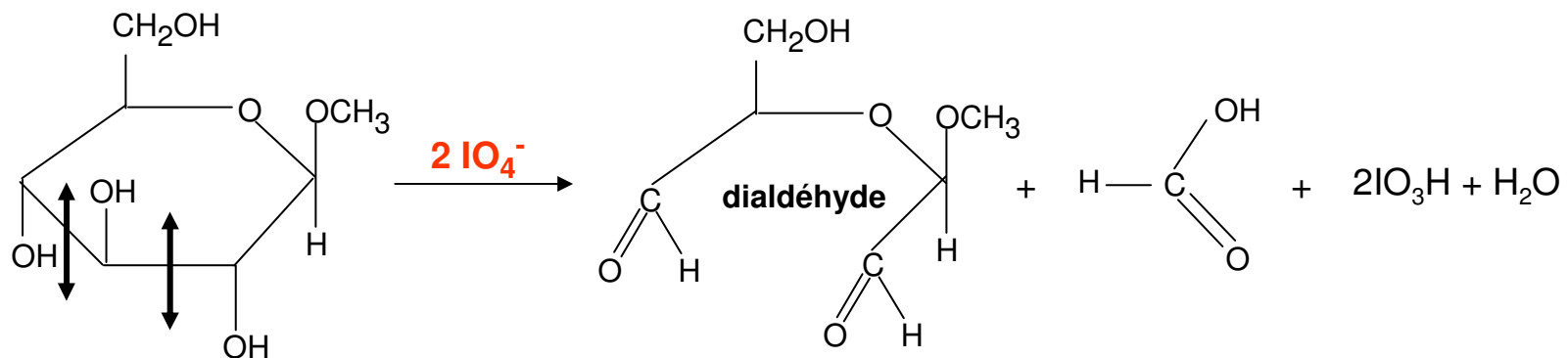


– Oses sous forme cyclique :

* Ose réducteur

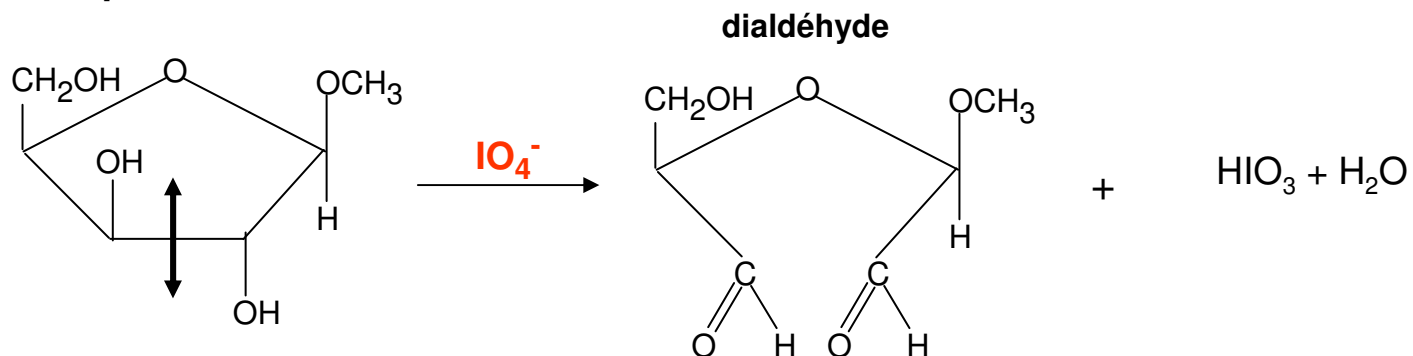


* Ose non réducteur + Cycle pyranose

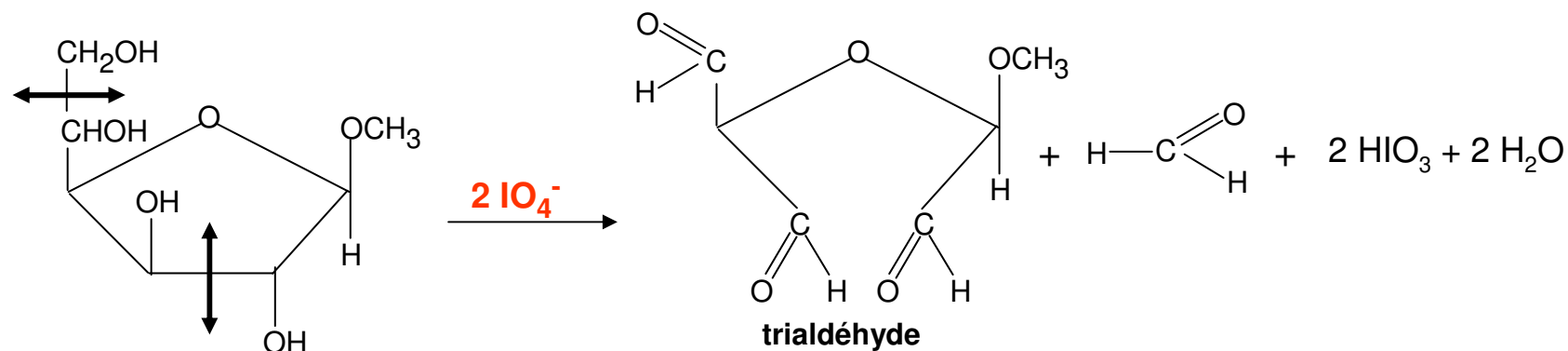


+ Cycle furanose

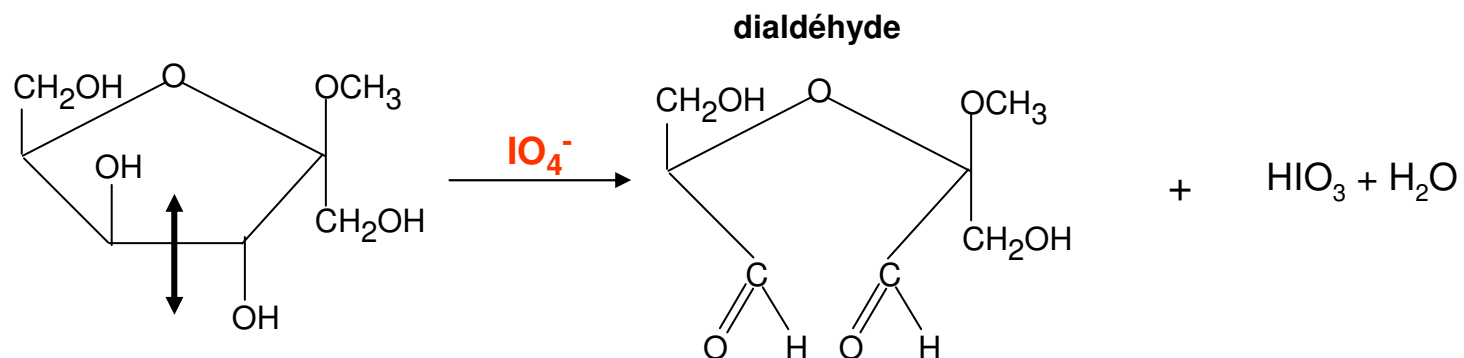
+ Aldopentose



+ Aldohexose



+ Cétohexose

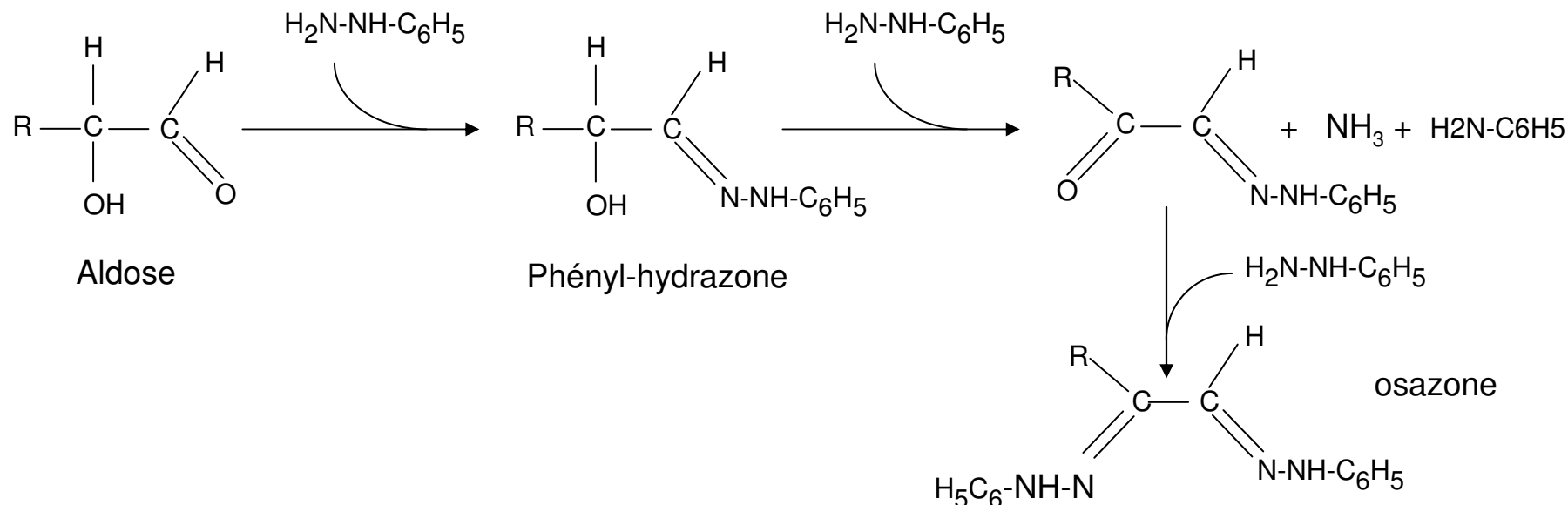


b.3 – Propriétés dues à un groupement alcool et un groupement carbonyle voisins :

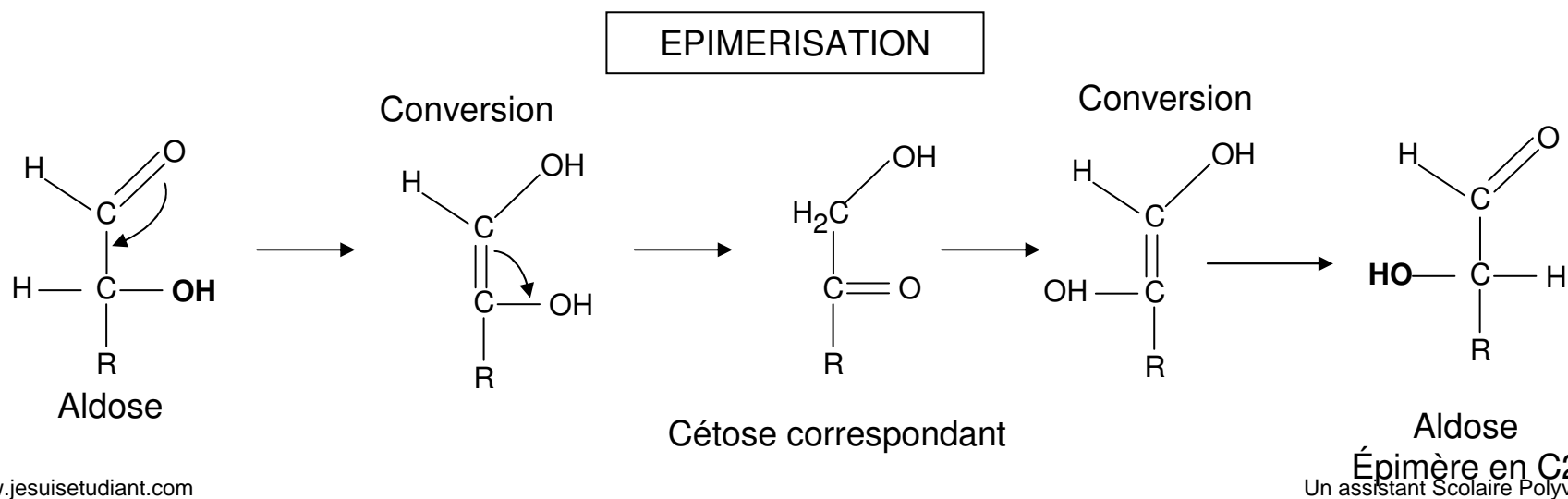
b.3.1 – Action de la phényl hydrazine : Formation d'osazones

* A froid : Obtention de phényl hydrazone

* A chaud : Obtention d'osazone



b.3.2 – Isomérisation alcaline

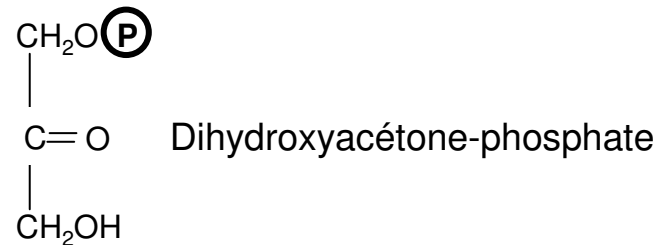
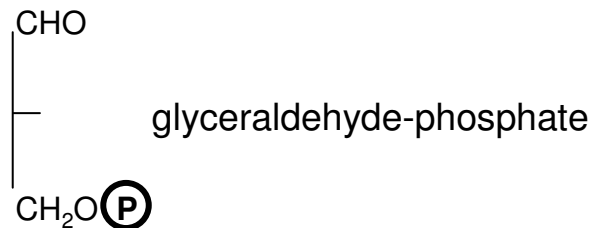


11- Oses d'intérêt biologique

Les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

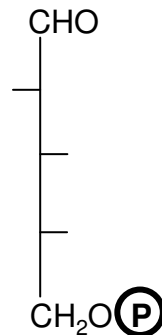
a- Trioses

Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés dérivés du catabolisme du fructose 1-6 diphosphate



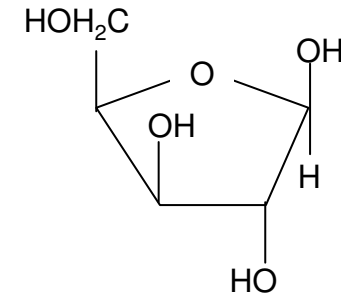
b- Tétroses

Le seul tétrose d'intérêt est le D-érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des intermédiaires de la photosynthèse et de dégradation de l'acide phospho-gluconique.



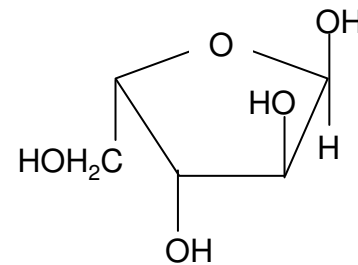
c- Pentoses

- **le D-xylose**, dans bois dont et polysides de matrices extracellulaires animales.

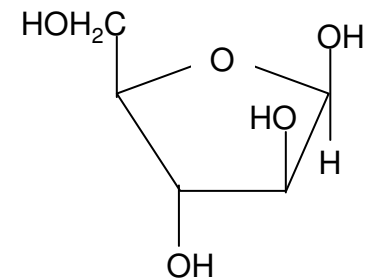


- **le L-arabinose**, c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.

L-arabinose

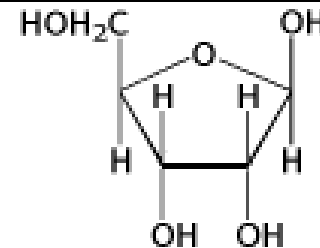


D-arabinose

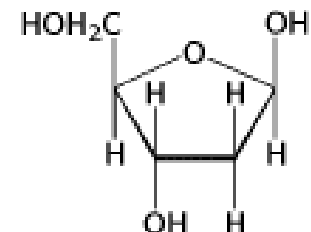


- **Le D-arabinose** lui est précurseur du D-glucose et D-mannose. Non métabolisé par l'homme, il est éliminé directement dans les urines.

- **le D-ribose** et son dérivé le **D-2-déoxyribose** entrent composition des acides nucléiques (ARN et ADN).

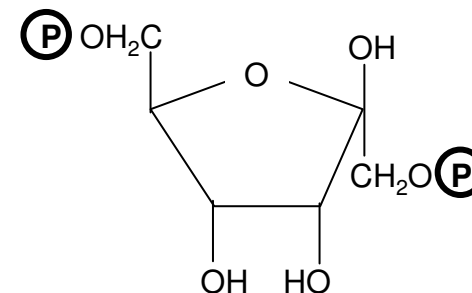


D-Ribose



2-Deoxy-D-ribose

- **le D-ribulose** cétopentose trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est fondamental dans les réactions de photosynthèse.



d- Hexoses

Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le **glucose**, deux de ses épimères le **galactose** et le **mannose** ainsi qu'un cétose, le **fructose** et des **dérivés aminés**.

- le D-glucose

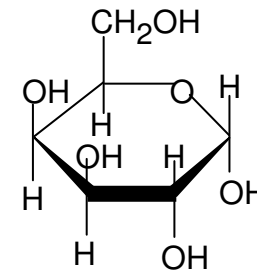
la "molécule carburant" du monde vivant.

abondant à dans miel et fruits.

Sous forme polymérisée constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal).

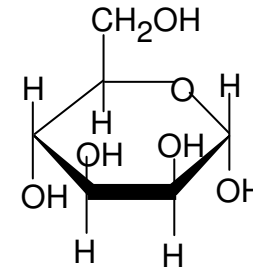
- le D-galactose

entre dans la constitution du lactose du lait des mammifères.



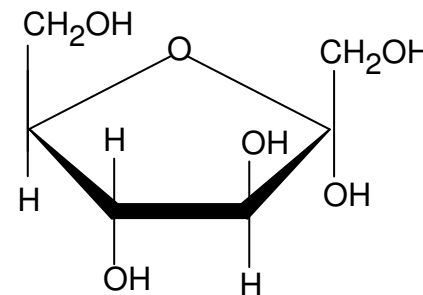
- le D-mannose

Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.



- le D-fructose

C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.



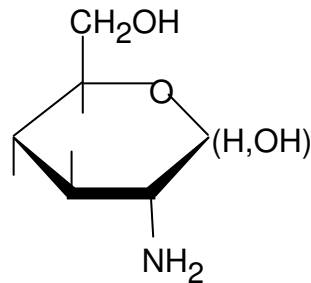
- les osamines

Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une amine. Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose ou du galactose par substitution sur le **C2** :

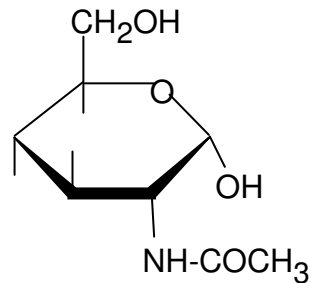
Les osamines ont les mêmes propriétés que les oses (propriétés réductrices, formes cycliques,...) et les propriétés des amines (basique : fixation d'un proton).

On les trouve essentiellement dans :

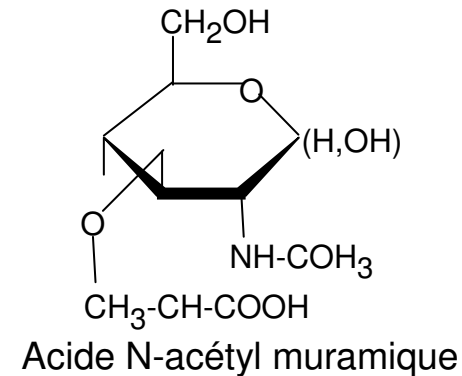
- sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
- dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
- dans les glycoprotéines.



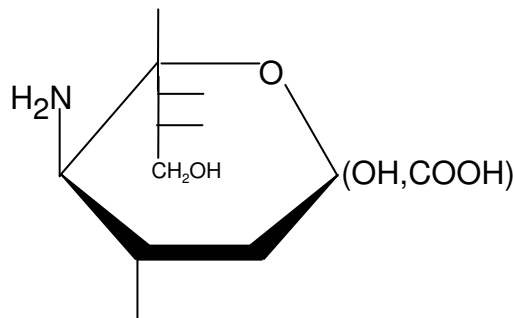
D-glucosamine



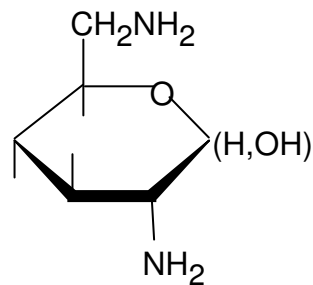
N-acétyl α D-glucosamine



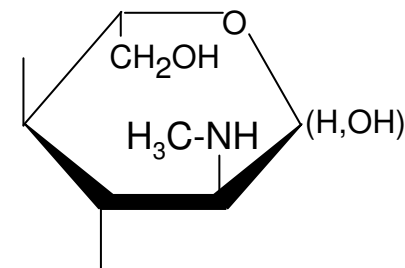
Acide N-acétyl muramique



Acide neuraminique



Néosamine



N-méthyl L glucosamine

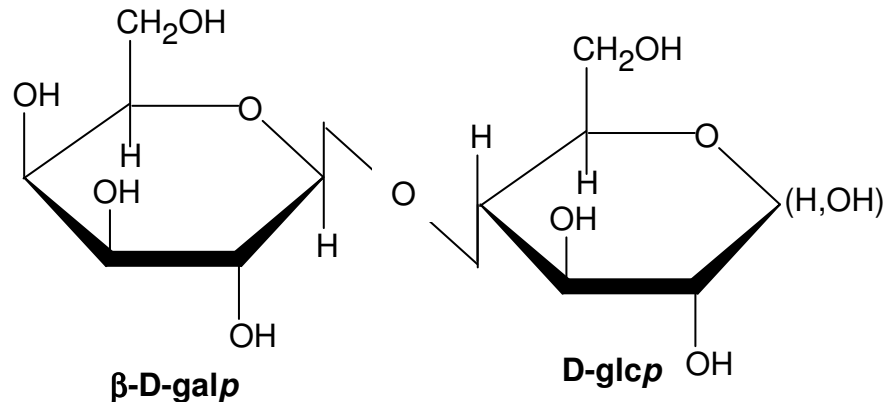
III- Les oligosides : (oligosaccharides)

Les oligosaccharides sont des enchaînements covalents de 2 à quelques dizaines d'unités monosaccharidiques, liées entre elles par la **Liaison O-glycosidique**

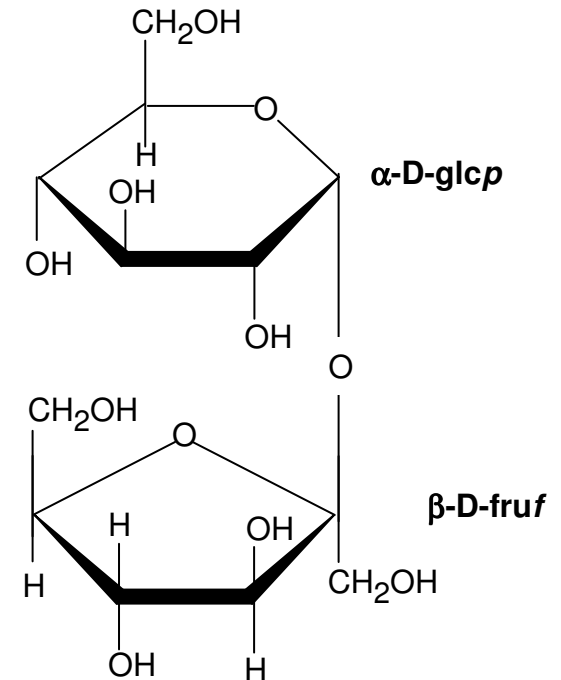
1 – Liaison O-glycosidique :

La liaison O-glycosidique est un acétal formé entre deux oses.

Elle aboutit à la formation d'un **disaccharide** (ou **dioside**) est un oligosaccharide formé de 2 oses, un **trisaccharide** (ou **trioside**) est formé de 3 oses, etc...



Dans le **lactose**, la liaison O-glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-galactopyranose au carbone C4 d'un D-glucopyranose.

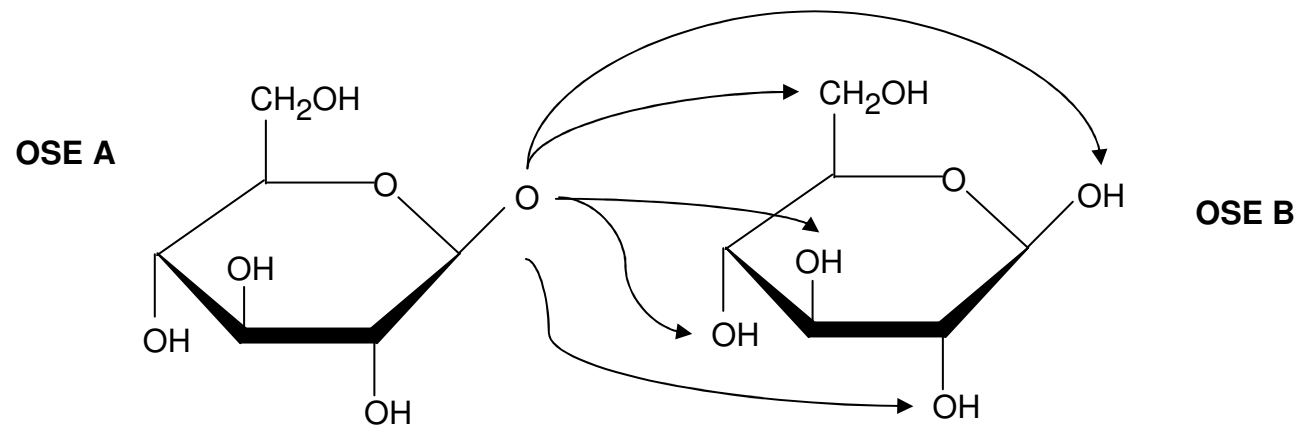


Dans le **saccharose**, la liaison glycosidique unit le carbone anomérique C1 d'un D-glucopyranose au carbone anomérique C2 d'un D-fructofuranose

2 - Diversité d'enchaînements :

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration α : la liaisonosidique est α .

Si le groupement hydroxylehémi-acétal initial est en configuration β : la liaisonosidique est β .



Il existe (au moins) 20 manières différentes de lier deux aldohexoses A et B en un disaccharide :

A peut-être lié par son carbone anomérique α ou β à chacune des 4 fonctions alcool de B

A et B peuvent être liés par leurs carbones anomériques selon 4 combinaisons de configurations :

α - α , α - β , β - β , et β - α .

3 - Conventions d'écriture

La liaison glycosidique bloque la forme anomère de l'ose dans une conformation α ou β : cet ose est non réducteur.

Si la liaison n'engage pas pour le deuxième ose sa fonction semi-acétalique nous aurons les deux formes anomères et donc le diholoside est réducteur.

Nomenclature et convention

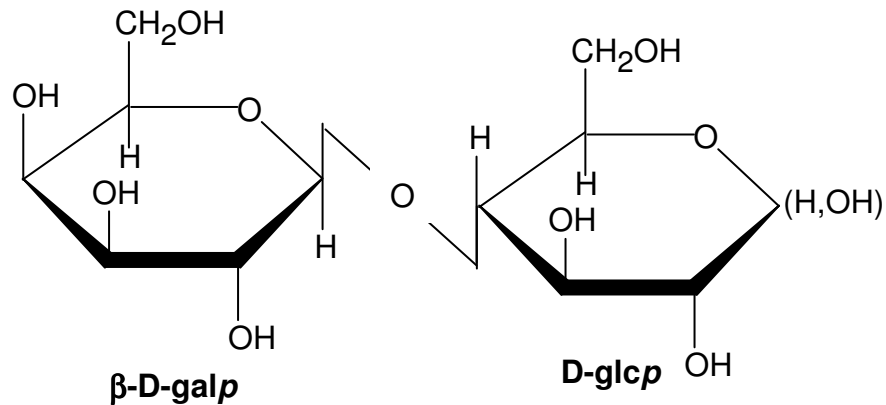
Génériquement le nom s'écrit:

x...osyl ((anomère) **1-> n**) y...ose (n est différent du carbone anomérique)

x...osyl ((anomère) **1-> 1** (anomère)) y...oside

Pour les cétooses le carbone anomérique est en position 2, il suffit d'adapter cette formule générique et pour le cétoose, remplacer 1 par 2.

La nomenclature se fait de droite à gauche ou de haut en bas



Pour le **lactose**, le nom systématique complet est :

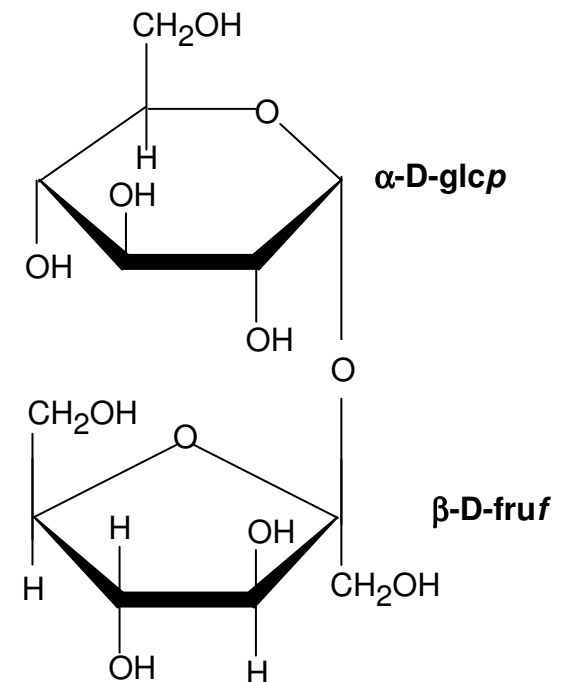
β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose

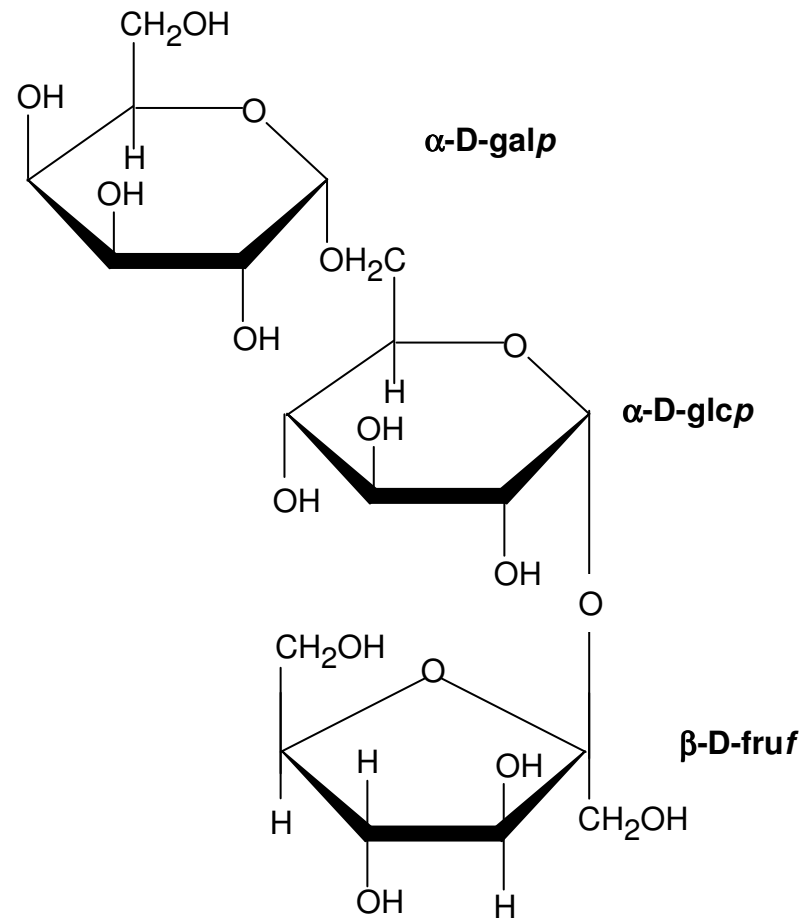
Le nom abrégé est : β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp

Pour le **saccharose**, le nom systématique complet est :

α -D-glucopyranoside β -D-Fructofuranosyl

Le nom abrégé est : α -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)- β -D-Fruf





Pour le raffinose le nom systématique complet est :

α -D-Galactopyranosyl-(1→6)- α -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-fructofuranoside

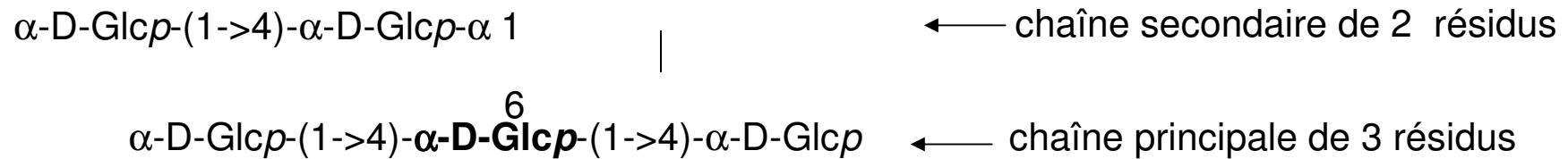
Le nom abrégé est :

α -D-Galp-(1→6)- α -D-Glcp-(1→2)- β -D-Fruf

Cas d'oligosaccharides ramifiés :

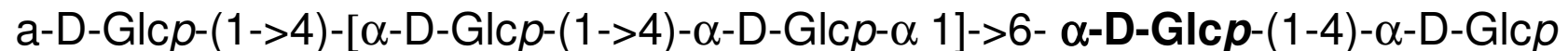
Lorsqu'un même résidu d'une chaîne oligo- ou polysaccharidique est lié à plusieurs autres résidus il y'a création d'une ramification.

L'écriture la plus simple consiste à mettre les différentes chaînes sur des lignes différentes, la chaîne la plus longue est la chaîne principale.



L'autre écriture de ce même oligoside peut décrire toute la structure en une seule ligne.

La chaîne secondaire est écrite entre crochets [] , immédiatement à gauche du résidu porteur de la ramification.



Exemple d'oligosides **Planche 25**

Disaccharide réducteur (Lactose, Maltose, Cellobiose)

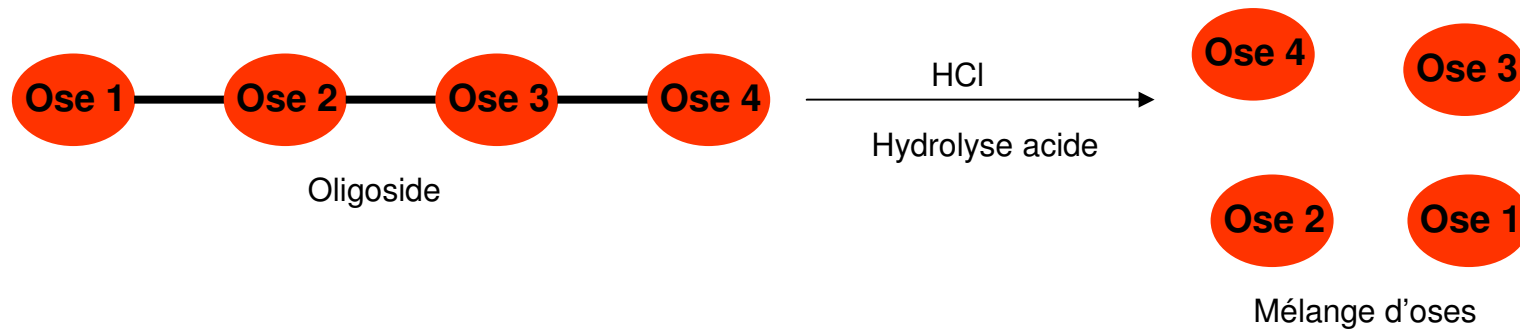
Disaccharide non réducteur (Saccharose, Tréhalose)

Trisaccharide non réducteur (Tréhalose)

4) Détermination de la structure d'un oligoside.

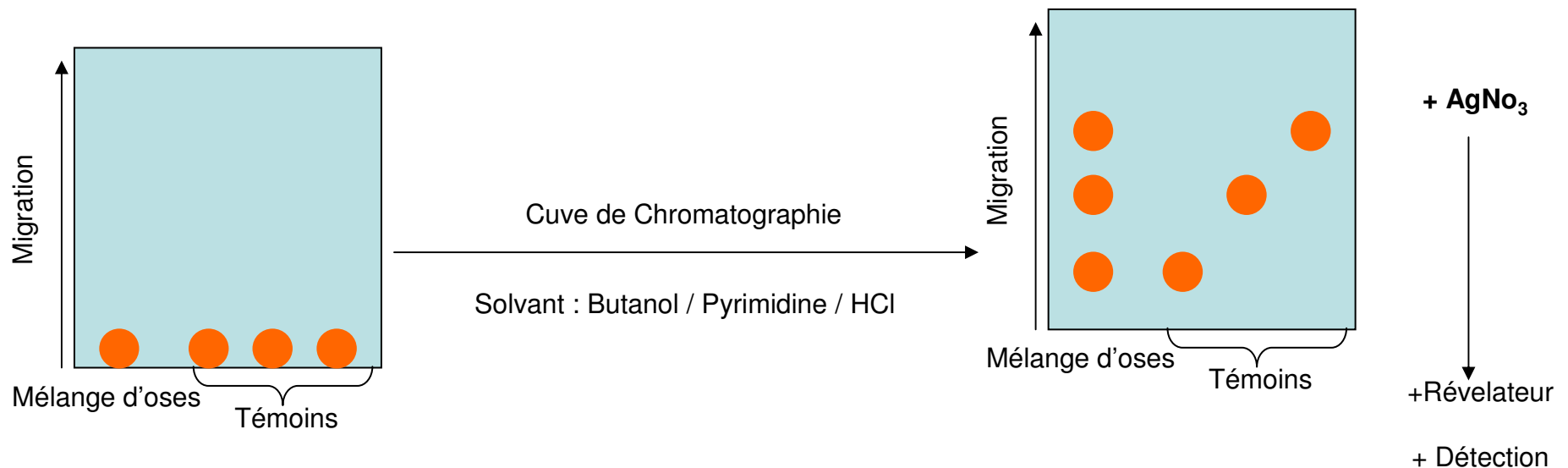
4-1) Hydrolyse d'un oligoside et séparation des oses.

Il faut couper la liaison par hydrolyse acide et on se retrouve avec un mélange d'oses.



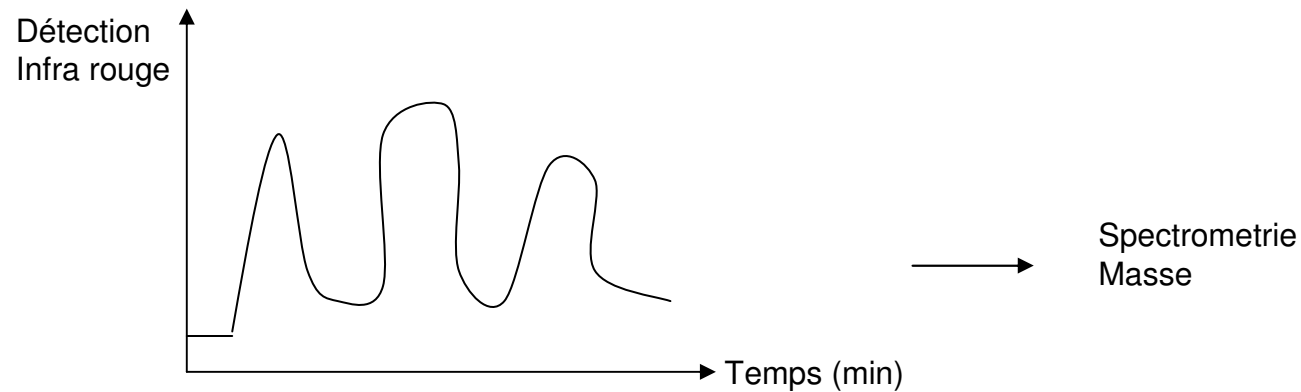
Donc il faut faire une séparation des oses par technique de chromatographie

a) Chromatographie sur couche mince:



b) Chromatographie en phase gazeuse.

3 acteurs : solvants: gaz (azote-argon) Phase stationnaire: silice dans la colonne. un soluté



4-2) Détermination de la nature des oses.

a- **Perméthylation ou méthylation complète d'un hexose suivie d'une hydrolyse acide**

	Pyranose	Furanose		Pyranose	Furanose
ALDOSE					
C. méthylés	1,2,3, 4 ,6	1,2,3, 5 ,6	HCl	2,3,4,6	2,3,5,6
CETOSE					
C. méthylés	1,2,3,4, 5	1,2,3,4, 6		1,3,4,5	1,3,4,6

b- Action de l'acide périodique (HIO_4^-) sur un méthylhexoside

	Pyranose	Furanose
ALDOSE		
Bilan	$2\text{HIO}_4^- + 1\text{HCOOH}$	$2\text{HIO}_4^- + 1\text{HCHO}$
CETOSE		
Bilan	$2\text{HIO}_4^- + 1\text{HCOOH}$	1HIO_4^-

4-3) Détermination du mode de liaison des oses

a) Liaison oside-oside (diholoside)

Dans le cas d'un aldose, sa fonction réductrice est portée par **le carbone 1**.

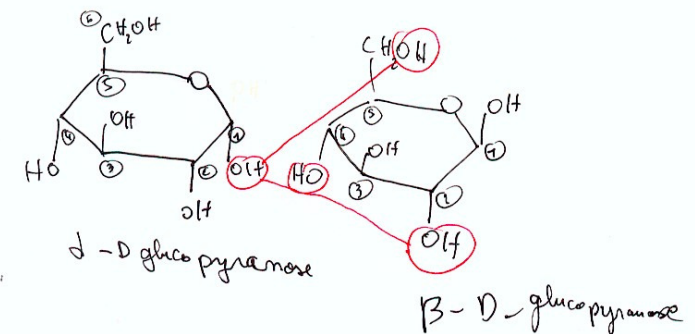
Dans le cas d'un cétose, sa fonction réductrice est porté par **le carbone 2**.

Diholoside

Aldose-Aldose 1-1'	Liqueur de Fehling	Test négatif	Solution reste bleue Les 2 fonctions réductrices restent bloquées
Aldose-cétose 1-2	Liqueur de Fehling	Test négatif	
Cétose-Cétose 2-2'	Liqueur de Fehling	Test négatif	

b) Liaison oside-ose

Aldose-Aldhexose 1-> x (2,3,4,5,6)	Liqueur de Fehling	Test Positif Rouge
Cétose-Aldhexose 2-> x (2,3,4,5,6)	Liqueur de Fehling	Test Positif Rouge



Conservation des propriétés réductrices pour le deuxième ose.

4-4) Détermination d'hydroxyles engagés dans la liaison osidique

Perméthylation suivie d'hydrolyse acide

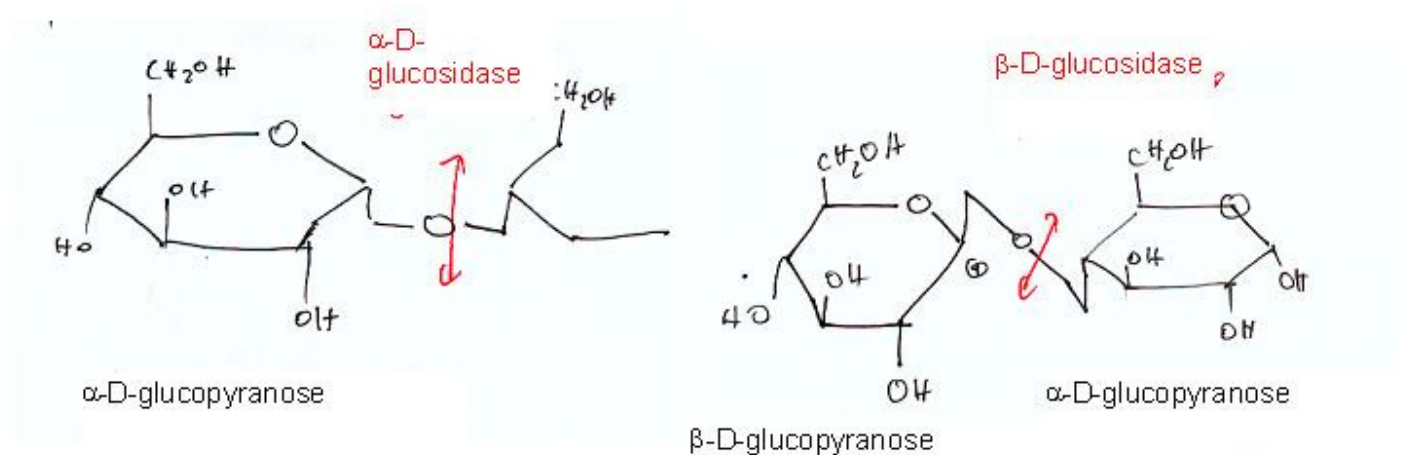
4-5) Détermination des oses des extrémités

Planche 24

4-6) Détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique.

Hydrolyse par des enzymes

Les enzymes hydrolysent la liaison osidique de manière spécifique à l'anométrie
L'ose doit avoir son OH anomérique engagé dans une liaison osidique et tous ses OH alcooliques libres



**Voir aussi
Planche 25**

IV- Polysaccharides

A- les homopolysaccharides : polymères d'un même ose

Les **glucanes** sont des polymères de D-glucose.

Les **galactanes** sont des polymères de D-galactose et les **xylanes** des polymères de D-xylose.

Certains noms sont moins évocateurs : les **chitosanes** sont des polymères de D-glucosamine.

Les homopolysaccharides peuvent être **linéaires** (amylose, cellulose, chitine) ou **ramifiés** (amylopectine, glycogène).

Nom	Structure	Monomère	Liaison	Type
Amylose	linéaire	D-Glcp	A1->4	Glucane
Cellulose	linéaire	D-Glcp	B1->4	Glucane
Chitine	linéaire	D-GlcN(Ac)p	B1->4	Chitosane
Amylopectine	ramifiée	D-Glcp	A1->4	Glucane
Glycogène	ramifiée	D-Glcp	a1->4	Glucane

1- Polysaccharides de réserve :

Il s'agit essentiellement des glucosanes (amidon et glycogène) et d'un fructosane (inuline).

a- Amidon :



L'amidon est un polymère insoluble dans l'eau froide.

Les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés sous forme d'amidon.

Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- **l'amylose** qui représente 20% de l'amidon est soluble dans l'eau tiède et cristallise par refroidissement.

- **l'amylopectine** qui représente 80% de l'amidon donne à chaud un empois visqueux (gel).

L'amylose et l'amylopectine possèdent une seule extrémité réductrice et n'ont pas la propriété des sucres réducteurs.

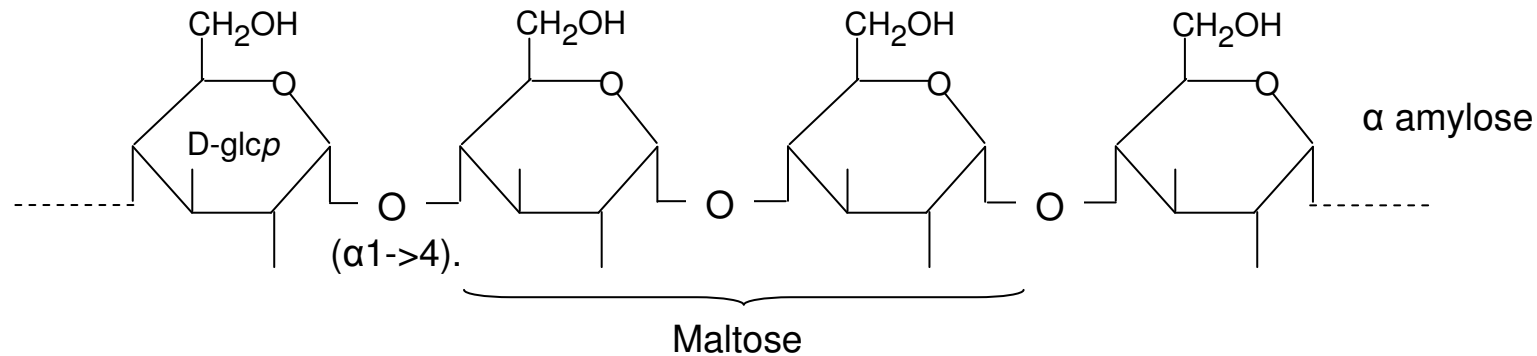
L'hydrolyse de l'amidon coupe le polymère en chaînes assez courtes : les **dextrines** qui sont réductrices.

- l'action d'un acide minéral à chaud libère du D-glucose

- l'action d'un enzyme (maltase) aboutit à la libération de maltose.

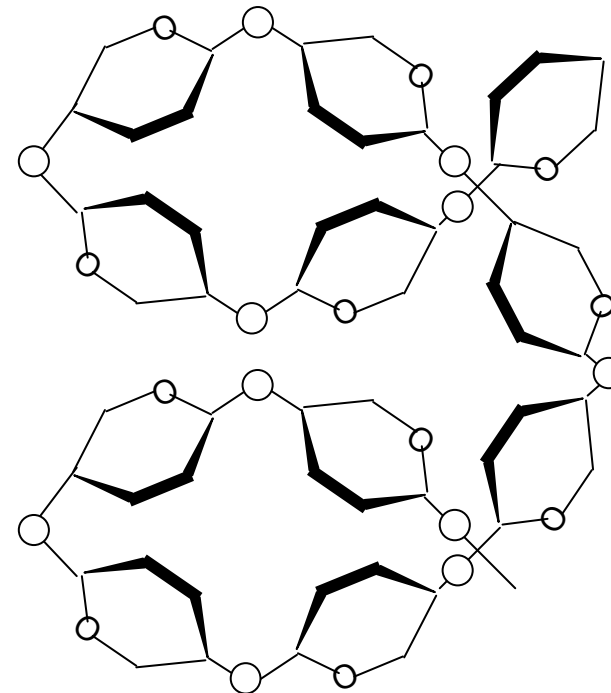
α -1-L'amylose

L'amylose est un enchaînement linéaire répétitif de 1000 à 4000 monomères de D-glucose sans branchement, liés par une liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$).



L'amylose a une structure hélicoïdale par rotation autour de la liaison glycosidique ($\alpha 1 \rightarrow 4$)

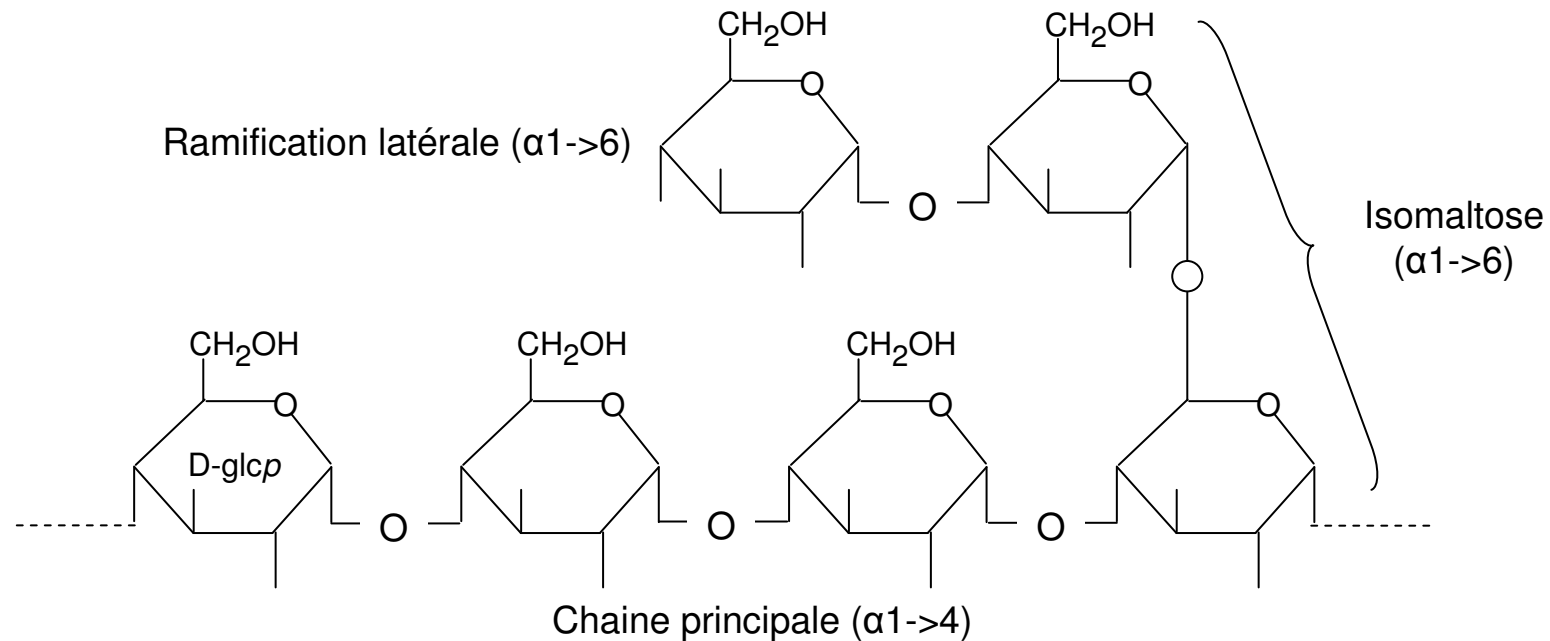
Chaque hélice a 6 glucoses par tour.



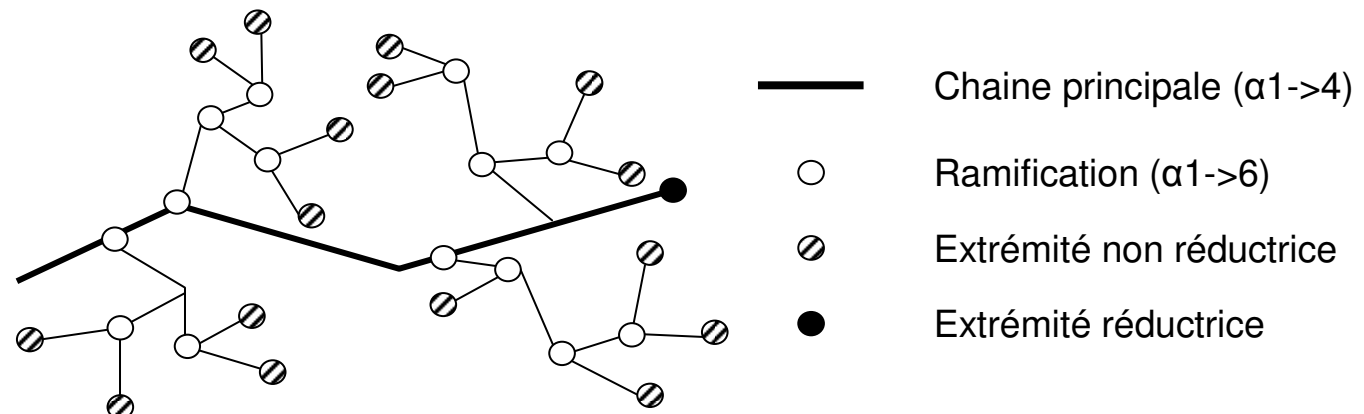
a-2- L'amylopectine

L'amylopectine se distingue par un nombre de glucose supérieur mais surtout par une structure ramifiée.

Sur la chaîne principale ($\alpha 1 \rightarrow 4$) des points de branchement, se répétant environ tous les 20 à 30 résidus, sont formés par une liaison ($\alpha 1 \rightarrow 6$) où le carbone anomérique appartient à la ramification.



Structure ramifiée de l'amylopectine



b- Glycogène :

Le glycogène est un polyglucose que les animaux mettent en réserve dans le cytosol des hépatocytes et dans les muscles.

Sa structure est pareille à celle de l'amylopectine avec les différences suivantes :

- Le nombre de résidus est plus important que l'amylopectine (60000 résidus)
- les branchements ont lieu tous les 8 à 12 résidus et même de 3 à 5 au centre de la molécule
- la longueur moyenne des chaînes ramifiées est plus courte

Cette structure est donc plus compacte et plus "buissonnante" que celle de l'amylopectine.

c- L'inuline

De la famille des fructosanes, c'est un composé de réserve, polymère de **β -D-fructofuranose** de 30 à 100 unités liés par des liaisons (**$\beta 2 \rightarrow 1$**) que l'on trouve chez certains végétaux.

C'est le seul composé de configuration β connu.

d- Les dextranes

Réserves des bactéries et levures, ce sont des polymères **d' α -D-glucose** liés par des liaisons (**$\alpha 1 \rightarrow 6$**), avec d'occasionnels branchements sur les **C3** ou **C4**.

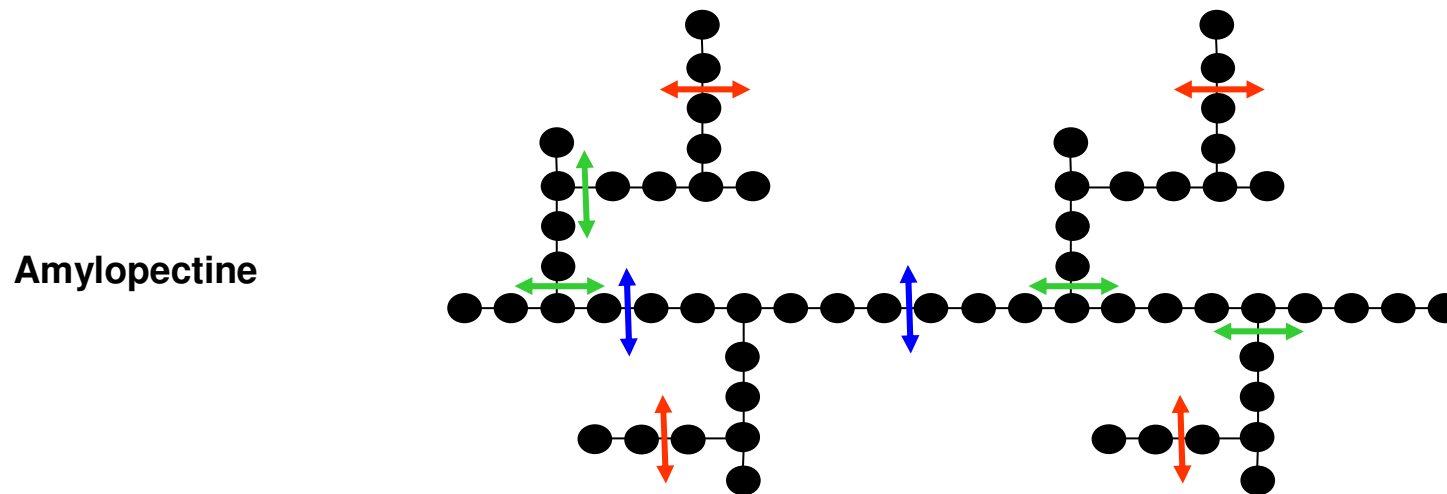
e- Dégradation enzymatique de l'amidon et du glycogène

Dégradation enzymatique de l'amidon

Les α -amylases sont des ($\alpha 1 \rightarrow 4$) endoglycosidases (bleue) qui agissent sur des polymères de glucose d'au moins trois résidus.

Les α -amylases sont des ($\alpha 1 \rightarrow 4$) exoglycosidases (rouge) libèrent des maltoses des extrémités non réductrices

Les Enzymes débranchantes sont des ($\alpha 1 \rightarrow 6$) endoglycosidases (vert)



Dégradation du glycogène

* Le glycogène alimentaire est dégradé comme l'amylopectine.

* Dans le foie et le muscle, une glycogène-phosphorylase activée le glucagon dans le foie, ou l'adrénaline dans le muscle, dégrade séquentiellement le glycogène en libérant un résidu α -glucose1phosphate.

2- Polysaccharides de structure

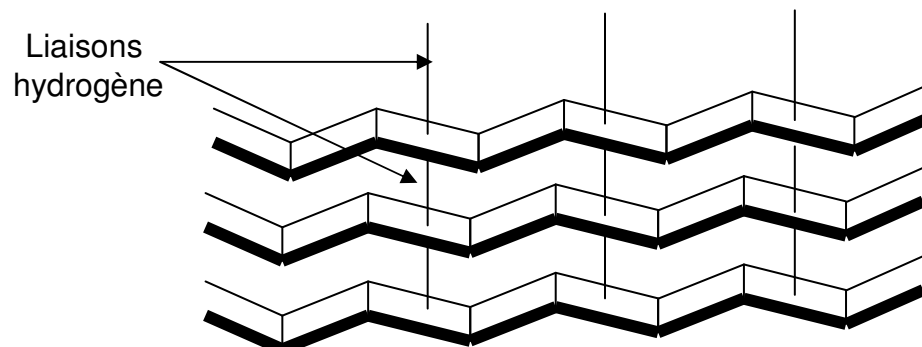
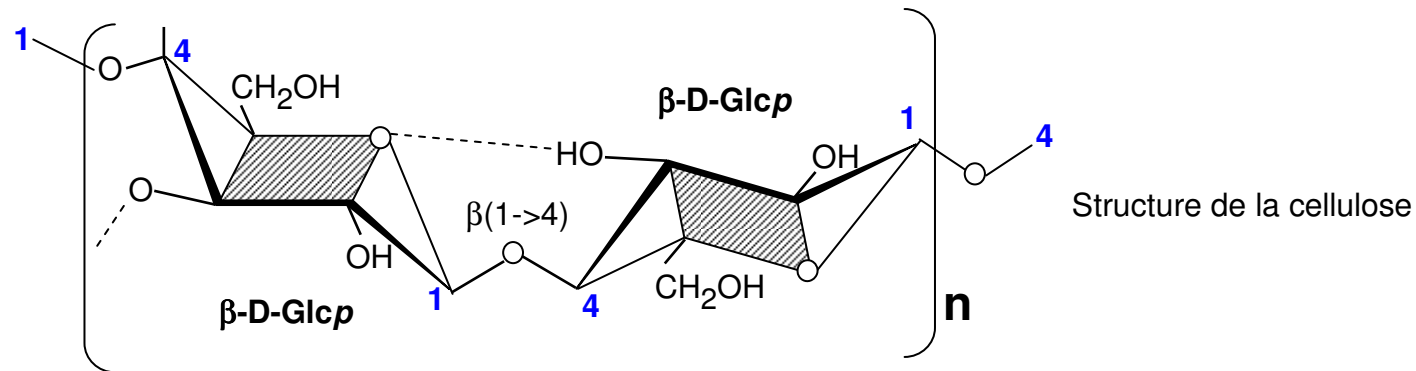
a- Cellulose :

C'est les polysaccharides constitutifs de la paroi végétale. Il constitue également un revêtement extracellulaire chez quelques animaux invertébrés appelés **tuniciers**.

Dans la paroi végétale, la cellulose est étroitement associée à d'autres polysaccharides de structure : les **hémicelluloses** et les **pectines**.

Dans la cellulose, les liaisons glucosidiques sont de type $\beta(1 \rightarrow 4)$, ce qui limite significativement les possibilités de rotation des résidus consécutifs .

En comparaison avec l'amylose ces liaisons résultent en une conformation rigide beaucoup plus étirée, dans laquelle chaque résidu est retourné d'environ 180° par rapport à ses voisins.



Disposition des chaînes glycaniques parallèles dans une microfibrille de cellulose

b- Dégradation de la cellulose

Celle-ci est réalisée par des β -glucosidases (les cellulases). Cette hydrolyse conduit au cellobiose qui sera hydrolysé en glucose par les cellobiases. L'escargot possède des cellulases en abondance, les mammifères en sont dépourvus et ne peuvent assimiler l'herbe sauf les herbivores qui abritent dans leur tube digestif des bactéries saprophytes qui produisent les β - glucosidases nécessaires.

c- chitine :

Elle diffère de la cellulose que par le **C2** du glucose : son hydroxyle est remplacé par le groupement acétylamine (voir les osamines). Ce polymère GlcNac($\beta 1 \rightarrow 4$) a la même structure que la cellulose. On le trouve dans le squelette extérieur des invertébrés (crustacés, mollusques, insectes).


B- les hétéropolysaccharides : polymères de 2 ou plusieurs types d'oses

Les **araboxylanes** sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose.

Le même principe s'applique pour classer les **galactoarabanes**, les **galactomannanes** etc...

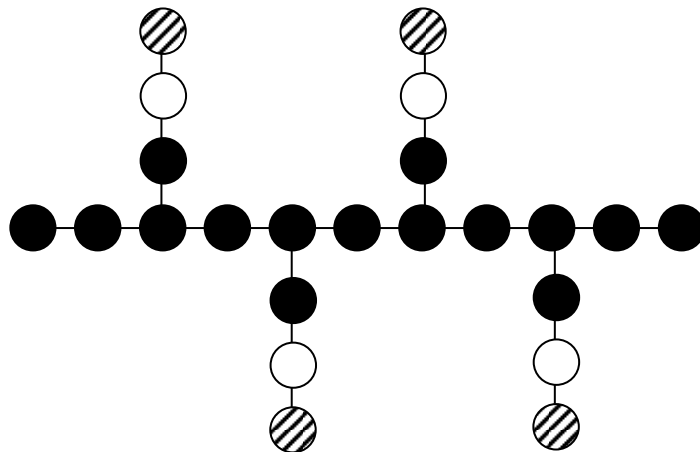
Les hétéropolysaccharides sont généralement formés de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un **schéma** répétitif.

Les ramifications sont communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.

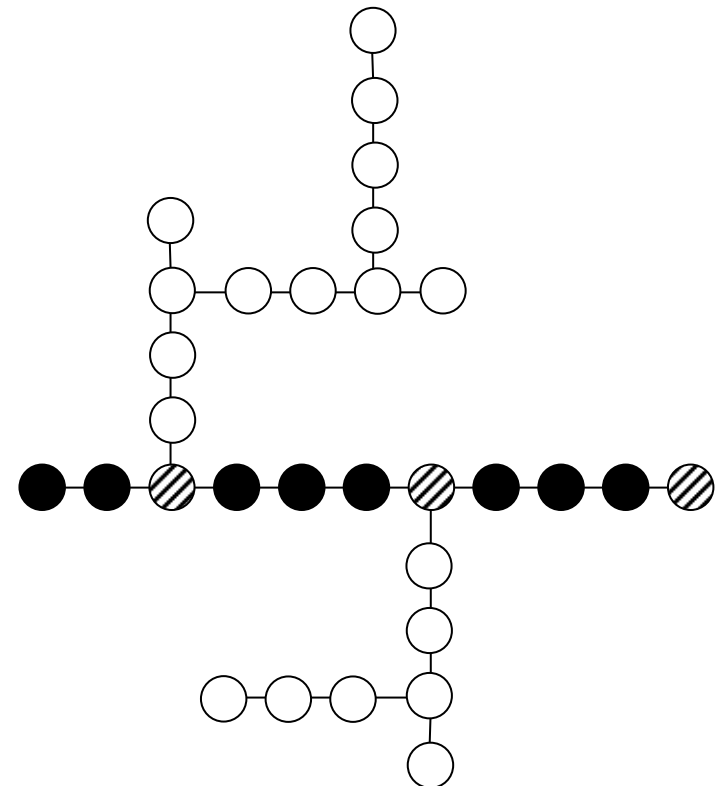
Structure alternée 

Structure en blocs 

Structure linéaire complexe 



Structure branchée (ramifiée) complexe



Structure interrompue branchée

Exemples de polysaccharides

- **Les gommes**, des acacias sont des galactorabanes très ramifiés.
- **L'agar-agar ou gélose** des algues rouges est un polysaccharide de D et L-galactose irrégulièrement sulfaté.
- **Les carraghénates**, gélifiants employés dans l'industrie alimentaire : ce sont des polymères linéaires d'unités disaccharidiques de galactose sulfaté (carrabiose) lié au galactose.
- les algues brunes fournissent **les alginates**, faits d'acides β -D-mannuronique et α -L-guluronique.

V- Hétérosides

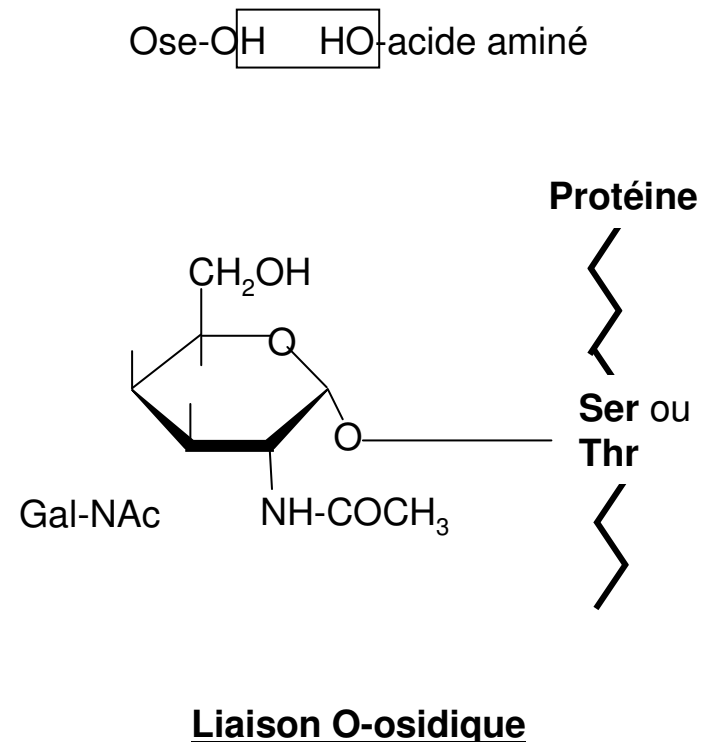
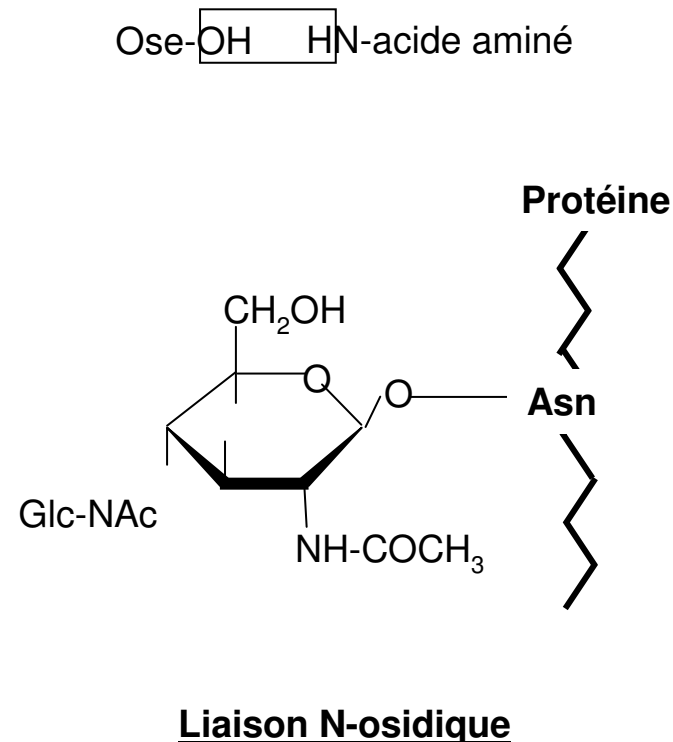
On regroupe sous ce nom des molécules résultant de l'association covalente de glucides avec d'autres types de molécules et on les désigne très souvent sous le terme de **glycoconjugués** :

- Les **Glycolipides**.: polysides liés à des lipides
- les **protéoglycannes** (PG) : polysides très longs (les glycosaminoglycannes ou GAG) associés à une protéine en restant très majoritaires (> 90%)
- les **glycoprotéines** (GP) : protéines portant des chaînes glucidiques courtes (1 à 20%)
- les **peptidoglycannes** : polysides reliés par de nombreux petits peptides
- les **protéines glyquées** : produits de la fixation chimique d'une unité de glucose. L'hyperglycémie du diabète insulinaire favorise la fixation de cet ose sur les protéines plasmatiques (marqueur du diabète).

I- Les glycoprotéines

Les osides sont fixés sur les protéines par deux types de liaisons formées par condensation :

- la liaison **N-osidique** qui s'établit en général entre le dérivé N-acétylglucosamine et la fonction amide de l'**asparagine (acide aminé)**
- la liaison **O-osidique** est plus diverse. Elle s'établit par le dérivé N-acétylgalactosamine et la fonction alcool de la **sérine** ou de la **thréonine**.



Les N-glycoprotéines

Les résidus d'asparagine ne sont pas tous glycosylés. Seuls ceux inclus dans la séquence consensus Asn-X-Ser/Thr, où X représente un quelconque acide aminé.

Ex : les récepteurs membranaires, les molécules d'adhérence, les immunoglobulines...

Les O-glycoprotéines

Tous les résidus de sérine ou de thréonine ne sont pas glycosylés, contrairement au cas des N-glycoprotéines, on ne connaît pas de séquence consensus.

On les trouve dans :

- les mucines, sécrétions de muqueuse (salivaire, bronchiale, intestinale)
- les globulines plasmatiques
- les glycoprotéines des groupes sanguins ABO (voir TP immunologie)

Les protéoglycannes

Ce sont des molécules en général très volumineuses, composées par l'association covalente de protéines et de polymères glucidiques appartenant à la famille des glycosaminoglycannes (GAG).

Les GAG résultent de la polycondensation linéaire d'unités d'osamines et d'acides uroniques qui peuvent être sulfatés.

La majorité de ces composés se trouvent dans la matrice extracellulaire (tissu conjonctif), dans les membranes plasmiques et quelques-uns sont intracellulaires.

Les peptidoglycannes

Les peptidoglycannes forment la paroi des bactéries qui leur donne leur forme et les protège.

Les lectines

Ces protéines reconnaissent de manière spécifique une séquence de résidus glucidiques. On les trouve dans les végétaux, les cellules animales, les bactéries et les virus.

+ Les agglutinines des plantes (la ricine de grain de blé provoque l'agglutination létale des hématies).

+ Dans les cellules animales, elles peuvent avoir des fonctions :

- d'adressage glycosidique de molécules (ex : les enzymes glycoprotéiques destinés aux lysosomes sont reconnues par des récepteurs membranaires)

- de reconnaissance cellulaire : la reconnaissance de l'ovule par le spermatozoïde réside dans des O-GP de l'ovule reconnues par un récepteur du spermatozoïde qui est une lectine.

- le pouvoir infectieux de bactéries et virus repose sur l'adhérence à la cellule hôte qui est réalisé par la reconnaissance des GP de l'hôte.